

LIQUID DEVELOPER FOR ELECTROSTATIC PHOTOGRAPHY

Publication number: JP4095971

Publication date: 1992-03-27

Inventor: KATO EIICHI; HATTORI HIDEYUKI

Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD

Classification:

- **international:** G03G9/13; C08F290/00; C08F299/00; G03G9/12;
C08F290/00; C08F299/00; (IPC1-7): C08F299/00;
G03G9/13

- **European:**

Application number: JP19900208047 19900808

Priority number(s): JP19900208047 19900808

[Report a data error here](#)

Abstract of JP4095971

PURPOSE: To obtain the developer having excellent dispersion stability, redispersibility and fixability by copolymerizing a monofunctional monomer and a monofunctional macromonomer in the presence of a resin for stabilizing dispersion which is a graft type copolymer, thereby forming latex particles.

CONSTITUTION: The dispersion resin particles form the A-B block copolymer constituted of the block A corresponding to a polymer component having a polar group and/or monofunctional monomer and the block B expressed by formula I. These particles are formed as the copolymer resin particles obtd. by bringing the soln. contg. respectively one kind of the monofunctional monomer and the monofunctional macromonomer formed by bonding the polymerizable double bond groups expressed by formula II only to one terminal of the main chain into a polymn. reaction in the presence of the resin for stabilizing dispersion which is the graft type copolymer and is soluble in nonaq. solvents. In the formula, V0, T2 denote -COO-, -OCO-, etc.; R0 denotes a hydrocarbon group; a1, a2, e1, e2 respectively denote a hydrogen atom, halogen atom, etc. The stability of dispersion, redispersibility and fixability are improved in this way.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑰ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A) 平4-95971

⑮ Int. Cl. 5

G 03 G 9/13
C 08 F 299/00

識別記号

M R N

庁内整理番号

6917-4 J

7144-2 H

G 03 G 9/12

3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全39頁)

⑯ 発明の名称 静電写真用液体現像剤

⑯ 特願 平2-208047

⑯ 出願 平2(1990)8月8日

⑯ 発明者 加藤 栄一 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

⑯ 発明者 服部 英行 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

⑯ 出願人 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地

⑯ 代理人 弁理士 深沢 敏男 外3名

明細書

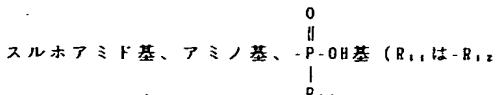
1. 発明の名称

静電写真用液体現像剤

2. 特許請求の範囲

(1) 電気抵抗 $10^4 \Omega \text{cm}$ 以上、かつ誘電率 3.5以下の非水溶媒中に、少なくとも樹脂粒子を分散して成る静電写真用液体現像剤において、該分散樹脂粒子が、

ホスホノ基、カルボキシル基、スルホ基、ヒドロキシル基、ホルミル基、カルボキシアミド基、

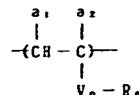


基又は $-\text{OR}_{12}$ 基を示し、 R_{11} は炭化水素基を示す)、環状酸無水物含有基から選択される少なくとも1種の極性基を含有する重合体成分及び/又は一官能性単量体 (A) に相当する重合体成分を含有するAブロックと下記一般式 (I) で示される重合体成分を少なくとも含有するBブロックとから構成されるA-Bブロック共重合体を形成し、Bブ

ロックの重合体主鎖の末端に重合性二重結合基を結合して成る重量平均分子量 $1 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$ の一官能性マクロモノマー (MM) 、及び下記一般式 (II) で示される単量体 (B) とを各々少なくとも1種含有したグラフト型共重合体で該非水溶媒可溶性の分散安定用樹脂の存在下に、

該非水溶媒には可溶であるが重合することによって不溶化する一官能性単量体 (A) 、及び下記一般式 (III) で示される撥返し単位から成る重合体の主鎖の一方の末端にのみ下記一般式 (IV) で示される重合性二重結合基を結合して成る数平均分子量が 1×10^4 以下である一官能性マクロモノマー (M_n) を、各々少なくとも1種含有する溶液を重合反応させることにより得られる共重合体樹脂粒子であることを特徴とする静電写真用液体現像剤。

一般式 (I)

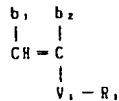


式(Ⅰ)中、 v_1 は-COO-、-OCO-、
-(CH₂)_{l_1}OCO-、-(CH₂)_{l_2}COO- (l_1 、 l_2 は1～3

 $R_{1,3}$ の整数を表わす)、-O-、-SO₂-、-CO-、-CON-、 $R_{1,3}$ -SO₂N-、-CONHCOO-、-CONHCONH-、又はを表わす(ここで $R_{1,3}$ は水素原子又は炭化水素基を表わす)。 R_6 は炭化水素基を表わす。

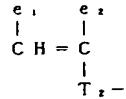
a_1 及び a_2 は、互いに同じでも異なってもよく、各々水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～8の炭化水素基、-COO-Z₁又は炭素数1～8の炭化水素基を介した-COO-Z₁(ここでZ₁は水素原子又は炭素数1～22の炭化水素基を表わす)を表わす。

一般式(Ⅱ)

式(Ⅱ)中、 v_1 は、-COO-、-OCO-、ここで、D₂はD₁と同一の内容を表わす。

d₁及びd₂は、互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭化水素基、-COO-D₁又は炭化水素を介した-COO-D₁(D₁は水素原子又は置換されてもよい炭化水素基を示す)を表わす。

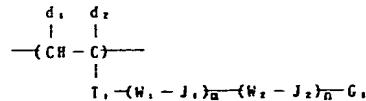
一般式(Ⅳ)



式(Ⅳ)中、T₂は式(Ⅲ)のT₁と同一の内容を表わす。e₁、e₂は、互いに同じでも異なってもよく、式(Ⅲ)のd₁、d₂と同一の内容を表わす。

(2) 該一官能性マクロモノマー(M₁)が、その繰り返し単位として、下記一般式(Ⅲa)から成る繰り返し単位を少なくとも含有することを特徴とする第(1)項記載の静電写真用液体現像剤。

一般式(Ⅲa)

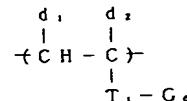


-CH₂-OCO-、-(CH₂)_{l_1}COO- (l_1 、 l_2 は1～3の整数を表わす)、又は-O-を表わす。

 R_1 は炭素数8以上の脂肪族基を表わす。

b₁、b₂は、同じでも異なってもよく、各々水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～6の炭化水素基を表わす。

一般式(Ⅲ)



式(Ⅲ)中、T₁は-COO-、-OCO-、-(CH₂)_{l_1}COO-、
-(CH₂)_{l_2}OCO-、-O-、-SO₂-、-CONHCOO-、-CONHCONH-、

-CON-、-SO₂N-、又はを表わす。(D₁は

水素原子又は炭素数1～22の炭化水素基を表わす。
 l は1～3の整数を表わす。)

G₁は、炭素数1～22の炭化水素基を表わす。但し、G₁の炭素鎖中には-O-、-CO-、-CO₂-、-OCO-、

-SO₂-、-N-、-CON-、-NCO-を含有してもよい。

式(Ⅲa)中、d₁、d₂、T₁は、式(Ⅲ)と同一の記号を表わす。

G₁は、水素原子又は炭素数1～22の炭化水素基を表わす。

J₁及びJ₂は、互いに同じでも異なってもよく、

D₁, D₂, D₃ -O-、-CO-、-CO₂-、-OCO-、-SO₂-、-N-、-CON-、

D₄ -NCO-を表わす(D₄は、式(Ⅲ)中のD₁と同一の内容を表わす)。

W₁及びW₂は、互いに同じでも異なってもよく、置換されてもよい、又は-CH-を主鎖の

結合に介在させてもよい、炭素数1～18の炭化水素基を表わす。ここで、J₁、J₂は、互いに同じでも異なってもよく、上記J₁、J₂と同一の内容を示し、W₁は、置換されてもよい炭素数1～18の炭化水素基を示す。

m、n及びpは、各々独立に、0～3の整数を表わす。但し、いずれもが同時に0となることは

ない。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は電気抵抗 $10^9 \Omega \text{cm}$ 以上、誘電率 3.5 以下の担体液に少なくとも樹脂を分散してなる静電写真用液体現像剤に関するものであり、特に再分散性、保存性、安定性、画像の再現性、定着性の優れた液体現像剤に関する。

(従来の技術)

一般の電子写真用液体現像剤はカーボンブラック、ニグロシン、フタロシアニンブルー等の有機又は無機の顔料あるいは染料とアルキッド樹脂、アクリル樹脂、ロジン、合成ゴム等の天然又は合成樹脂を石油系脂肪族炭化水素のような高絶縁性・低誘電率の液体中に分散し、更に金属セッケン、レシチン、アマニ油、高級脂肪酸、ビニルビロリドンを含有するポリマーなどの極性制御剤を加えたものである。

このような現像剤中では樹脂は不溶性ラテックス粒子として直径数nm～数百nmの粒子状に分散さ

れているが、従来の液体現像剤においては可溶性分散安定用樹脂や極性制御剤と不溶性ラテックス粒子との結合が不充分な為に可溶性分散安定用樹脂及び極性制御剤が溶液中に拡散し易い状態であった。この為、長期間の保存や繰り返し使用によって可溶性分散安定用樹脂が不溶性ラテックス粒子から脱離し、粒子が沈降、凝集、堆積したり、極性が不明瞭になる、という欠点があった。又、一度凝集、堆積した粒子は再分散しにくいので現像機の随所に粒子が付着したままとなり、画像部の汚れや送液ポンプの目つまり等の現像機の故障にもつながっていた。

これらの欠点を改良する為に可溶性分散安定用樹脂と不溶性ラテックス粒子を化学的に結合せしめる手段が考案され、米国特許第3,990,980号等に開示されている。しかしながら、これらの液体現像剤は、粒子の自然沈降に対する分散安定性はある程度良化しているもののまだ充分でなく、実際の現像装置に入れて使用した場合に装置各部に付着したトナーは塗膜状に固化し、再分散が困難

であるとともに更には装置の故障、複写画像の汚れ等の原因となるなど実用可能となる再分散安定性には不充分であるという欠点があった。又上記に記載された樹脂粒子の製造方法では、粒度分布が狭い単分散の粒子を作製するためには、使用する分散安定剤と、不溶化する单量体との組合せに著しい制約があり、概して粗大粒子を多量に含む粒度分布の広い粒子となったりあるいは平均粒径が 2 つ以上存在する多分散粒子となつた。又、粒度分布の狭い単分散の粒子で所望の平均粒径を得ることが困難で、1 μm 以上の大粒子あるいは 0.1 μm 以下の非常に微細な粒子を形成した。更には使用する分散安定剤は、煩雑且つ長時間を要する製造工程を経て製造しなければならない等の問題があった。

更に、上記の欠点を改良するために、不溶化する单量体と、長鎖アルキル部分を含有した单量体あるいは極性成分を 2 個以上含有した单量体との共重合体の不溶性分散樹脂粒子とすることで粒子の分散性、再分散性、保存安定性を改良する方法

が、特開昭60-179751号、同62-151868号等に開示されている。また、二官能性モノマーを利用したポリマーもしくは高分子反応を利用したポリマーの存在下に、不溶化する单量体と、極性成分を 2 個以上含有した单量体との共重合体の不溶性分散樹脂粒子とすることで粒子の分散性、再分散性、保存安定性を改良する方法が、特開昭62-166362号、同63-66567号等に開示されている。

(発明が解決しようとする課題)

一方、近年、電子写真方式によるオフセット印刷用マスター ブレートを用いて、5000枚以上の多数枚を印刷する方法が試みられ、特にマスター ブレートの改良が進められ、大阪サイズで 1 万枚以上印刷することが可能となってきた。又、電子写真製版システムの操作時間の短縮化も進み、現像一定着工程の迅速化の改良が行なわれている。

前記特開昭60-179751号、同62-151868号、同62-166362号、同63-66567号に開示されている手段に従って製造された分散樹脂粒子は、現像スピードが上昇した場合、粒子の分散性、再分散性の

点で、また定着時間が短縮された場合もしくは大版サイズ（例えば、A - 3 サイズ以上）のマスタープレートの場合、耐刷性の点で各々いまだ必ずしも満足すべき性能ではなかった。

本発明は、以上の様な従来の液体現像剤の有する課題を解決するものである。

本発明の目的は、現像一定着工程が迅速化され且つ大版サイズのマスタープレートを用いる電子写真製版システムにおいても、分散の安定性、再分散性及び定着性に優れた液体現像剤を提供することである。

本発明の他の目的は、優れた印刷インク感脂性と耐刷性を有するオフセット印刷用原版の電子写真法による作成を可能にする液体現像剤を提供することである。

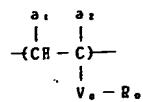
本発明の他の目的は、前記用途に加えて各種静電写真用及び各種転写用として適切な液体現像剤を提供することである。

本発明の更に他の目的は、インクジェット記録、陰極線管記録及び圧力変化あるいは静電変化等の

ロックの重合体主鎖の末端に重合性二重結合基を結合して成る重量平均分子量 $1 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$ の一官能性マクロモノマー（MM）、及び下記一般式（Ⅰ）で示される単量体（B）とを各々少なくとも1種含有したグラフト型共重合体で該非水溶媒可溶性の分散安定用樹脂の存在下に、

該非水溶媒には可溶であるが重合することによって不溶化する一官能性単量体（A）、及び下記一般式（Ⅲ）で示される繰返し単位から成る重合体の主鎖の一方の末端にのみ下記一般式（Ⅳ）で示される重合性二重結合基を結合して成る数平均分子量が 1×10^4 以下である一官能性マクロモノマー（M_a）を、各々少なくとも1種含有する溶液を重合反応させることにより得られる共重合体樹脂粒子であることを特徴とする静電写真用液体現像剤によって達成された。

一般式（Ⅰ）

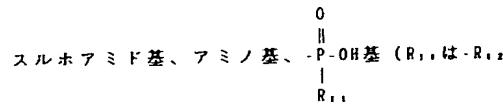


各種変化工程の記録の様な液体現像剤が使用できるあらゆる系において使用可能な液体現像剤を提供することである。

（課題を解決するための手段）

上記諸目的は、電気抵抗 $10^9 \Omega \text{ cm}$ 以上、かつ誘電率 3.5 以下の非水溶媒中に、少なくとも樹脂粒子を分散して成る静電写真用液体現像剤において、該分散樹脂粒子が、

ホスホノ基、カルボキシル基、スルホ基、ヒドロキシル基、ホルミル基、カルボキシアミド基、



基又は $-OR_1$ 基を示し、 R_1 は炭化水素基を示す）、環状酸無水物含有基から選択される少なくとも1種の極性基を含有する重合体成分及び／又は一官能性単量体（A）に相当する重合体成分を含有する A ブロックと下記一般式（Ⅰ）で示される重合体成分を少なくとも含有する B ブロックとから構成される A - B ブロック共重合体を形成し、B ブ

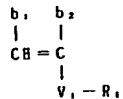
式（Ⅰ）中、 V_1 は $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、
 $-(CH_2)_{\ell_1}OCO-$ 、 $-(CH_2)_{\ell_2}COO-$ (ℓ_1 、 ℓ_2 は 1 ~ 3
 $\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ -SO_2N- \end{array}$
 $\text{の整数を表わす}）、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CON-$ 、
 $\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ -SO_2N- \end{array}$ 、 $-CONHCOO-$ 、 $-CONHCONH-$ 、又は $\text{C}_6\text{H}_4$$

を表わす（ここで R_1 は水素原子又は炭化水素基を表わす）。

R_1 は炭化水素基を表わす。

a_1 及び a_2 は、互いに同じでも異なってもよく、各々水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基、 $-COO-Z_1$ 又は炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基を介した $-COO-Z_1$ （ここで Z_1 は水素原子又は炭素数 1 ~ 22 の炭化水素基を表わす）を表わす。

一般式（Ⅱ）



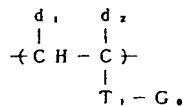
式（Ⅱ）中、 V_1 は $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、

$-(CH_2)_\ell COO-$ 、 $-(CH_2)_\ell COO-$ (ℓ_1 、 ℓ_2 は 1 ~ 3 の整数を表わす)、又は $-O-$ を表わす。

R₁ は炭素数 8 以上の脂肪族基を表わす。

b₁、b₂ は、同じでも異なってもよく、各々水素原子、ハロゲン原子又は炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基を表わす。

一般式 (III)



式 (III) 中、T₁ は $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $(CH_2)_\ell COO-$ 、 $(CH_2)_\ell COO-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CONHCOO-$ 、 $-CONHC CONH-$ 、

D_1 、 D_2 又は $-CON-$ 、 $-SO_2N-$ 又は C_6H_5- を表わす。 $(D_i$ は

水素原子又は炭素数 1 ~ 22 の炭化水素基を表わす。 ℓ は 1 ~ 3 の整数を表わす。)

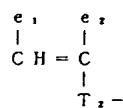
G₁ は、炭素数 1 ~ 22 の炭化水素基を表わす。但し、G₁ の炭素鎖中には $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-OCO-$ 、

D_2 、 D_3 、 D_4 、 $-SO_2-$ 、 $-N-$ 、 $-CON-$ 、 $-NCO-$ を含有してもよい。

ここで、D₂ は D₁ と同一の内容を表わす。

d₁ 及び d₂ は、互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭化水素基、 $-COO-D_2$ 又は炭化水素を介した $-COO-D_2$ (D_2 は水素原子又は置換されてもよい炭化水素基を示す) を表わす。

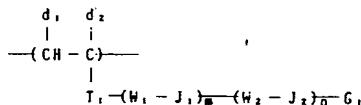
一般式 (IV)



式 (IV) 中、T₂ は式 (III) の T₁ と同一の内容を表わす。e₁、e₂ は、互いに同じでも異なってもよく、式 (III) の d₁、d₂ と同一の内容を表わす。

更には、本発明に供される単量体 (A) とともに、共重合する一官能性マクロモノマー (M_A) が、下記一般式 (IIIa) から成る繰返し単位を少なくとも含有することが好ましい。

一般式 (IIIa)



式 (IIIa) 中、d₁、d₂、T₁ は、式 (III) と同一の記号を表わす。

G₁ は、水素原子又は炭素数 1 ~ 22 の炭化水素基を表わす。

J₁ 及び J₂ は、互いに同じでも異なってもよく、 D_1 、 D_2 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-OCO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-N-$ 、 $-CON-$ 、 $-NCO-$ を表わす (D_i は、式 (III) 中の D_i と同一の内容を表わす)。

H₁ 及び H₂ は、互いに同じでも異なってもよく、置換されてもよい、又は $-CH-$ を主鎖の $J_1(H_1-J_1)_m$ 、

結合に介在させてもよい、炭素数 1 ~ 18 の炭化水素基を表わす。ここで、J₁、J₂ は、互いに同じでも異なってもよく、上記 J₁、J₂ と同一の内容を示す。

し、H₁ は、置換されてもよい炭素数 1 ~ 18 の炭化水素基を示す。

m、n 及び p は、各々独立に、0 ~ 3 の整数を表わす。但し、いずれもが同時に 0 となることはない。

以下、本発明の液体現像剤について詳細に説明する。

本発明に用いる電気抵抗 $10^9 \Omega cm$ 以上、かつ誘電率 3.5 以下の担体液として好ましくは直鎖状もしくは分枝状の脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、又は芳香族炭化水素、及びこれらのハロゲン置換体を用いることができる。例えばオクタン、イソオクタン、デカン、イソデカン、デカリン、ノナン、ドデカン、イソドデカン、シクロヘキサン、シクロオクタン、シクロデカン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチチレン、アイソバーベ、アイソバーベ G、アイソバーベ H、アイソバーベ L (アイソバーベ；エクソン社の商品名)、シエルゾール 70、シエルゾール 71 (シエルゾール；シエルオイル社の商品名)、アムスコ OMS、アムスコ 460 溶剤

(アムスコ；アメリカン・ミネラル・スピリッツ社の商品名) 等を単独あるいは混合して用いる。

本発明における最も重要な構成成分である非水系分散樹脂粒子（以下、ラテックス粒子と称することもある）は、非水溶媒において、本発明のグラフト型共重合体である分散安定用樹脂の存在下に、一官能性单量体（A）と一官能性マクロモノマー（M_a）とを共重合すること（いわゆる、重合造粒法）によって製造したものである。

ここで、非水溶媒としては、基本的には、前記静電写真用液体現像剤の担体液に混和するものであれば使用可能である。

即ち、分散樹脂粒子を製造するに際して用いる溶媒としては、前記担体液に混和するものであればよく、好ましくは直鎖状又は分岐状の脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素及びこれらのハロゲン置換体等が挙げられる。例えばヘキサン、オクタン、イソオクタン、デカン、イソデカン、デカリン、ノナン、ドデカン、イソドデカン、イソバラフィン系の石油溶剤であるアイソ

ましいが、ラテックス粒子分散物として、液体現像剤に持ちこまれても、現像液の液抵抗が 10⁸ Ωcm 以上という条件を満足できる範囲であれば問題とならない。

通常、樹脂分散物製造の段階で担体液と同様の溶媒を用いる方が好ましく、前述の如く、直鎖状又は分岐状の脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素などが挙げられる。

非水系分散樹脂を製造するに際して用いる单量体は、該非水溶媒に可溶であるが、重合することによって不溶化する一官能性单量体（A）と、該单量体（A）と共に重合を生ずる一官能性マクロモノマー（M_a）に区別することができる。

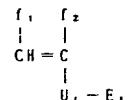
本発明における单量体（A）としては、非水溶媒には可溶であるが重合することによって不溶化する一官能性单量体であればいずれでもよい。具体的には、例えば、下記一般式（V）で表わされる单量体が挙げられる。

パーE、アイソパーG、アイソパーH、アイソパーI、シエルゾール70、シエルゾール71、アムスコ OMS、アムスコ460 溶剤等を単独あるいは混合して用いる。

これらの有機溶媒とともに、混合して使用できる溶媒としては、アルコール類（例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、フッ化アルコール等）、ケトン類（例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン等）、カルボン酸エステル類（例えば酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等）、エーテル類（例えばジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等）、ハロゲン化炭化水素類（例えばメチレンジクロリド、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、メチルクロロホルム等）等が挙げられる。

これらの混合して使用する非水溶媒は、重合造粒後、加熱、あるいは減圧下で留去することが望

一般式（V）



式（V）中、U₁は -COO-、-OCO-、-CH₂OOC-、-CH₂COO-、-O-、-CONHCOO-、-CONHOOC-、-SO₂-、-CON-、-SO₂N- 又は  を表わす。ここで

E₁は、水素原子又は炭素数 1～8 の置換されてもよい脂肪族基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基、2-シアノエチル基、2-ヒドロキシエチル基、ベンジル基、クロロベンジル基、メチルベンジル基、メトキシベンジル基、フェニル基、3-フェニルプロピル基、ジメチルベンジル基、フロロベンジル基、2-メトキシエチル基、3-メトキシプロピル基等）を表わす。

E₂は水素原子又は炭素数 1～6 の置換されてもよい脂肪族基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、2-クロロエチル基、2-

2-ジクロロエチル基、2, 2, 2-トリフロロエチル基、2-ブロモエチル基、2-グリシジルエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロビル基、2, 3-ジヒドロキシプロビル基、2-ヒドロキシ-3-クロロプロビル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロビル基、2-ニトロエチル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、N, N-ジメチルアミノエチル基、N, N-ジエチルアミノエチル基、トリメトキシシリルプロビル基、3-ブロモプロビル基、4-ヒドロキシプロビル基、2-フルフリルエチル基、2-チエニルエチル基、2-ビリジルエチル基、2-モルホリノエチル基、2-カルボキシエチル基、3-カルボキシプロビル基、4-カルボキシブチル基、2-ホスホエチル基、3-スルホプロビル基、4-スルホブチル基、2-カルボキシアミドエチル基、3-スルホアミドプロビル基、2-N-メチルカルボキシアミドエチル基、シクロベンチル基、クロシクロヘキシル基、ジクロロヘキシル基等)

を表わす。

t_1 及び t_2 は互いに同じでも異なってもよく、各々前記一般式(I)における a_1 または a_2 と同一の内容を表わす。

具体的な单量体(A)としては、例えば、炭素数1~6の脂肪族カルボン酸(酢酸、プロピオン酸、酪酸、モノクロロ酢酸、トリフロロプロピオン酸等)のビニルエステル類あるいはアリルエステル類；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸等の不饱和カルボン酸の炭素数1~4の置換されてもよいアルキルエステル類又はアミド類(アルキル基として例えばメチル基、エチル基、プロビル基、ブチル基、2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基、2-フロロエチル基、トリフロロエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-シアノエチル基、2-ニトロエチル基、2-メトキシエチル基、2-メタンスルホニルエチル基、2-ベンゼンスルホニルエチル基、2-(N, N-ジメチルアミノ)エチル基、2-(N, N-ジエチルアミノ)エチル基、2-カル

ボキシエチル基、2-ホスホエチル基、4-カルボキシブチル基、3-スルホプロビル基、4-スルホブチル基、3-クロロプロビル基、2-ヒドロキシ-3-クロロプロビル基、2-フルフリルエチル基、2-ビリジニルエチル基、2-チエニルエチル基、トリメトキシシリルプロビル基、2-カルボキシアミドエチル基等)；スチレン誘導体(例えば、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、プロモスチレン、ビニルベンゼンカルボン酸、ビニルベンゼンスルホン酸、クロロメチルスチレン、ヒドロキシメチルスチレン、メトキシメチルスチレン、N, N-ジメチルアミノメチルスチレン、ビニルベンゼンカルボキシアミド、ビニルベンゼンスルホアミド等)；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸等の不饱和カルボン酸；マレイン酸、イタコン酸の環状酸無水物；アクリロニトリル；メタクリロニトリル；重合性二重結合基含有のヘテロ環化合物(具体的には、例えば、高分子

学会編「高分子データハンドブック-基礎編-」、p 175~184、培風館(1986年刊)に記載の化合物、例えば、N-ビニルビリジン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルビロリドン、ビニルチオフェン、ビニルテトラヒドロフラン、ビニルオキサゾリン、ビニルチアゾール、N-ビニルモルホリン等)等が挙げられる。

单量体(A)は二種以上を併用してもよい。

次に、本発明に用いられる一官能性マクロモノマー(M₁)について更に説明する。

一官能性マクロモノマー(M₁)は、一般式(III)で示される継返し単位から成る重合体の主鎖の一方の末端にのみ、单量体(A)と共に重合し得る、一般式(IV)で示される重合性二重結合基を結合して成る数平均分子量が 1×10^4 以下であるマクロモノマーである。

一般式(III)及び(IV)において d_1 、 d_2 、 T_1 、 G_0 、 e_1 、 e_2 及び t_2 に含まれる炭化水素基は各々示された炭素数(未置換の炭化水素基としての)を有するが、これら炭化水素基は置換されていても

よい。

式(Ⅲ)において、T₁で示される置換基中のD₁は水素原子のほか、好ましい炭化水素基としては、炭素数1～22の置換されてもよいアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコサニル基、ドコサニル基、2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基、2-シアノエチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、2-メトキシエチル基、3-ブロモプロピル基、等）、炭素数4～18の置換されていてもよいアルケニル基（例えば、2-メチル-1-ブロベニル基、2-ブテン基、2-ベンゼニル基、3-メチル-2-ベンゼニル基、1-ベンゼニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、4-メチル-2-ヘキセニル基、デセニル基、ドセニル基、トリデセニル基、ヘキサデセニル基、オクタデセニル基、リノレル基等）、炭素数7～12の置換されてもよい

アラルキル基（例えば、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、2-ナフチルエチル基、クロロベンジル基、ブロモベンジル基、メチルベンジル基、エチルベンジル基、メトキシベンジル基、ジメチルベンジル基、ジメトキシベンジル基等）、炭素数5～8の置換されてもよい脂環式基（例えば、シクロヘキシル基、2-シクロヘキシルエチル基、2-シクロペンチルエチル基、等）、又は、炭素数6～12の置換されてもよい芳香族基（例えば、フェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、オクチルフェニル基、ドデシルフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ブトキシフェニル基、デシルオキシフェニル基、クロロフェニル基、ジクロロフェニル基、ブロモフェニル基、シアノフェニル基、アセチルフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基、ブトキシカルボニルフェニル基、アセトアミドフェニル基、ブロビオアミドフェニル基、ドデシロイ

ルアミドフェニル基、等）が挙げられる。

T₁が(○)を表す場合、ベンゼン環は、置換基を有してもよい。置換基としては、ハロゲン原子（例えば塩素原子、臭素原子等）、アルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、クロロメチル基、メトキシメチル基、等）等が挙げられる。

G₀は好ましくは炭素数1～22の炭化水素基を表わし、具体的には、上記したD₁について説明したものと同様の内容を表わす。但し、G₀の炭素鎖中

D₂
|
には-O-、-CO-、-CO₂-、-OCO-、-SO₂-、-N-、

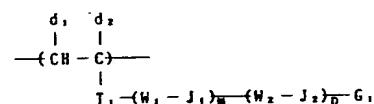
D₃ D₄
| |
-CON-、-NCO-を含有してもよい。ここで、D₂はD₁と同一の内容を表わす。

d₁及びd₂は、互いに同じでも異なっていてもよく、好ましくは水素原子、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子等）、シアノ基、炭素数1～3のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、

ブロピル基等）、-COO-D₃又は-CH₂COOD₃（D₃は、水素原子又は炭素数1～18のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、脂環式基又はアリール基を表わし、これらは置換されていてもよく、具体的には、上記D₁について説明したものと同様の内容を表わす）を表わす。

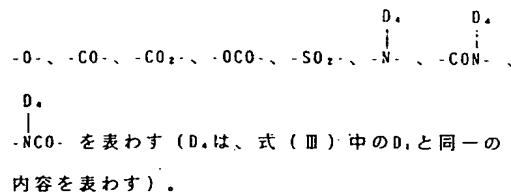
更に、本発明に供されるマクロモノマー(M_a)において、構成される繰返し単位として、一般式(Ⅲ)におけるG₀が、特定の極性基を少なくとも1種以上とし、繰返し単位成分として分子内に少なくとも2つ以上の特定の極性基を含有して成る事を特徴とする一般式(Ⅲa)の成分を、好ましくは含有する。

一般式(Ⅲa)



式(Ⅲa)中、d₁、d₂、T₁は、前記した通りである。

J₁及びJ₂は、互いに同じでも異なってもよく、



W_1 及び W_2 は、互いに同じでも異なってもよく、置換されてもよい、又は $-(CH)-$ を主鎖

$$\begin{array}{c} | \\ J_2(W_2-J_1)_pG_1 \end{array}$$

の結合に介在させてもよい、炭素数 1 ~ 18 の炭化水素基（炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基又は脂環式基を示す）を示す。これら脂肪族基として好ましい具体例は、式 (III) 中の D_1 の好ましい脂肪族基と同様の内容が挙げられる。

但し、 J_2 及び J_4 は、同じでも異なってもよく、上記 J_1 及び J_3 と同一の内容を示し、 W_2 は、 W_1 あるいは W_2 と同様の内容の、置換されてもよい炭素数 1 ~ 18 の炭化水素基を表わす。

更に W_1 及び W_2 について、具体的に例を挙げると、

$\begin{array}{c} D_3 \\ | \\ -(C)- \end{array}$ (D_3 、 D_4 は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子等を示す)、 $-(CH=CH)-$ 、

$-(CH)-$ (J_2 、 J_4 、 W_3 、 G_1 及び p は上記 $J_1(W_2-J_1)_pG_1$ と同一の記号を示す) 等の原子団の任意の組合せで構成されるものである。

m 、 n 及び p は、各々同じでも異なってもよく、0、1、2、3 の数を表わす。但し、いずれもが同時に 0 となることはない。

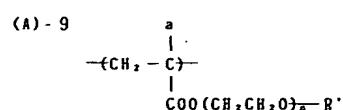
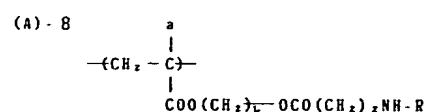
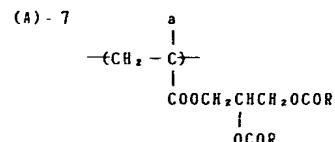
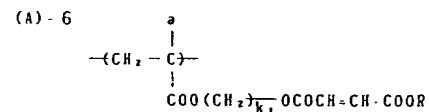
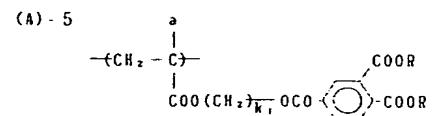
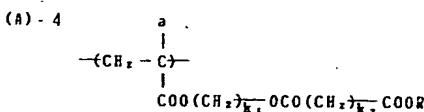
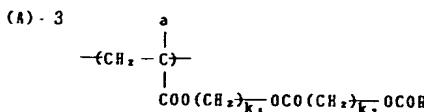
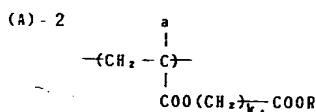
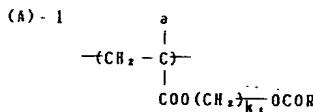
G_1 は、水素原子又は炭素数 1 ~ 22 の炭化水素基を表わす。好ましくは、炭素数 1 ~ 22 の置換されてもよい脂肪族を表わし、具体的には、式 (III) 中の D_1 と同様の内容のものを表わす。

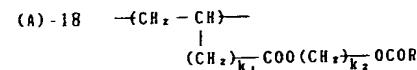
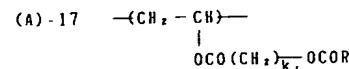
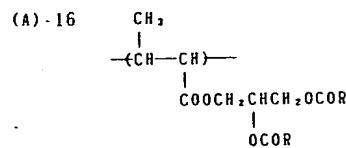
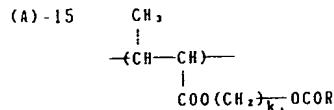
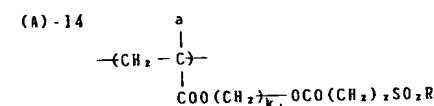
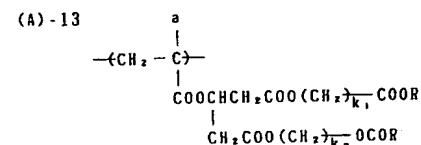
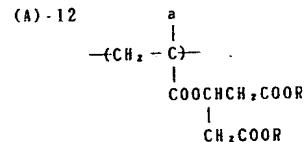
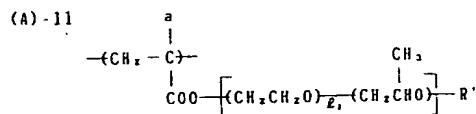
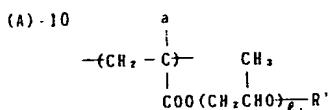
更には、式 (III a) において、 T_1 、 W_1 、 J_1 、 W_2 、 J_2 及び G_1 の各原子団の原子数の総和が 8 以上から構成されることが好ましい。

以上の如き、一般式 (III a) で示される繰返し単位について、更に具体例を以下に挙げる。しか

し、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

以下において、 a は -H 又は -CH₃ を； R は C_{1~18} のアルキル基を； R' は水素原子又は C_{1~18} のアルキル基を； k_1 、 k_2 は各々 1 ~ 12 の整数を； ℓ_1 は 1 ~ 100 の整数を示す。





本発明において供されるマクロモノマー(M_a)は、上述の如き、一般式(Ⅲ)で示される環返し単位から成る重合体の主鎖の一方の末端にのみ、一般式(Ⅳ)で示される重合性二重結合基が、直接結合するか、あるいは、任意の連結基を介して結合された化学構造を有するものである。

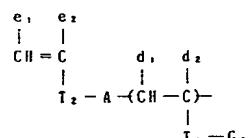
式(IV)において、 T_2 は、式(Ⅲ)中の T_1 と同義であり、 e_1 及び e_2 は、互いに同じでも異なってもよく、上記式(Ⅲ)中の d_1 又は d_2 と同義である。 T_2 、 e_1 及び e_2 の好ましい範囲は、各々、上記した T_1 、 d_1 及び d_2 について説明したものと同様の内容である。

式(Ⅲ)の d_1 および d_2 又は式(IV)の e_1 および e_2 のいずれか一方が水素原子であることがより好ましい。

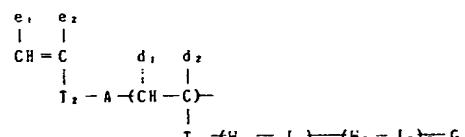
式(Ⅲ)成分と式(IV)成分を連結する基としては、炭素-炭素結合(一重結合あるいは二重結合)、炭素-ヘテロ原子結合(ヘテロ原子としては例えば、酸素原子、イオウ原子、窒素原子、ケイ素原子等)、ヘテロ原子-ヘテロ原子結合の原子団の任意の組合せで構成されるものである。

本発明のマクロモノマー(M_a)のうち好ましいものは式(VI)および(VIa)で示される如きものである。

一般式(VI)



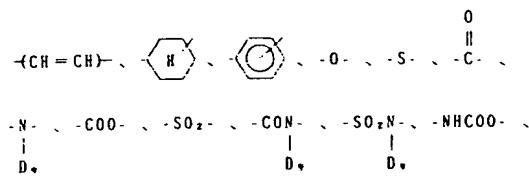
一般式(VIa)



式(VI)及び式(VIa)中、A以外は、式(Ⅲ)、式(Ⅲa)及び式(VI)中の各記号と同一の記号を表わす。

A は、単結合または、 $-\{\text{C}\}-$ (D_1 、 D_2 は、各々

独立に、水素原子、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、シアノ基、ヒドロキシ基、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等)等を示す)。



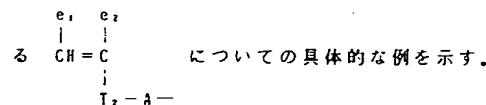
-NHCONH-、-Si-、(D₁、D₂)は、各々独立に、

水素原子、前記D₁と同様の内容を表わす炭化水素基等を示す)等の原子団から選ばれた単独の連結基もしくは任意の組合せで構成された連結基を表わす。

一般式 (IV)、(VI) もしくは (VIa)において、 d_1 、 d_2 、 e_1 、 e_2 、 T_1 、 T_2 の各々について特に好ましい例を次に示す。

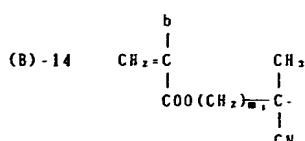
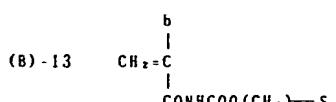
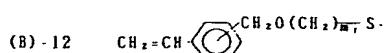
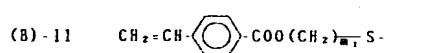
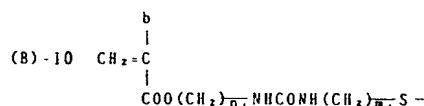
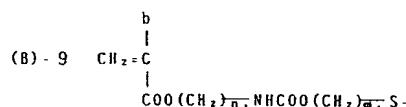
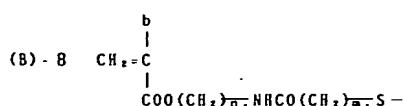
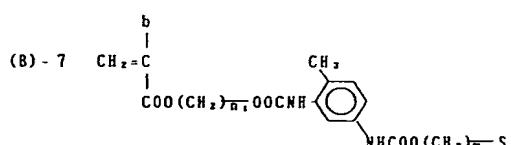
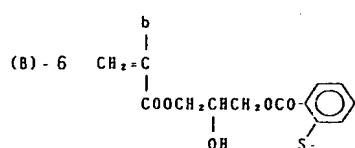
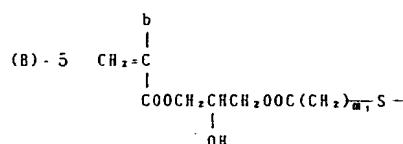
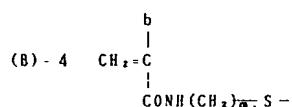
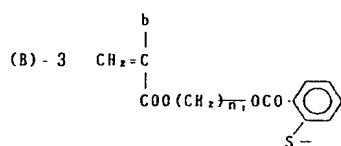
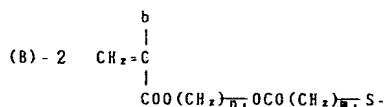
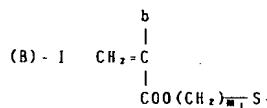
T_1 としては、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-$ 、 $-CH_2COO-$ 、又は $-CH_2OCO-$ が、 T_2 としては前記のものがすべて（但し、 D_1 は水素原子である）が、 d_1 、 d_2 、 e_1 、 e_2 としては水素原子またはメチル基が挙げられる。

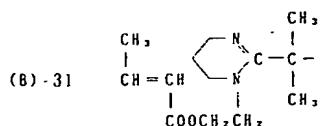
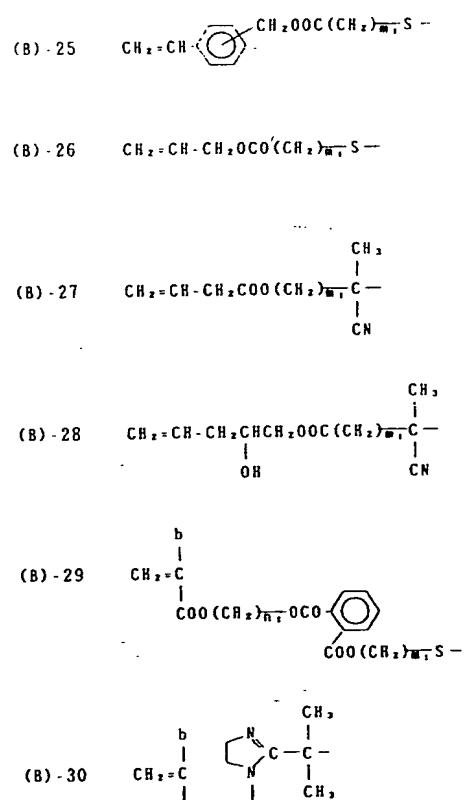
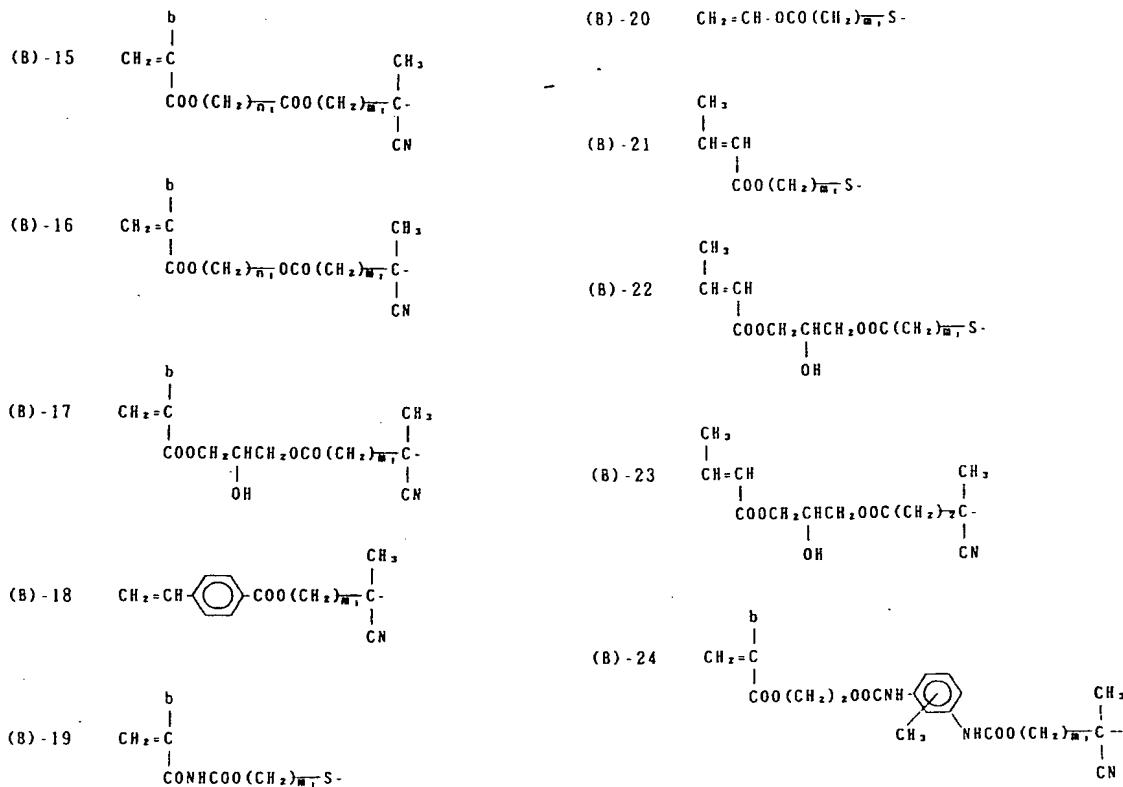
以下に、一般式 (VI) 及び (VIa) 中に示され



しかし、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

以下において、 b は $-H$ 又は $-CH_3$ を ; n_1 は 1 ~ 12 の整数を ; n_2 は 2 ~ 12 の整数を示す。





又、本発明に供されるマクロモノマー(M_1)において、一般式(Ⅲ)又は式(Ⅲa)で示される繰返し単位とともに、他の繰返し単位を共重合成分として含有してもよい。他の共重合成分としては、一般式(Ⅲ)の繰返し単位に相当する单量体と共重合する单量体であればいずれの化合物でもよい。例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、ビニル酢酸、4-ベンテン酸等の不饱和カルボン酸及びこれら不饱和カルボン酸のエステル類又はアミド類、炭素数1~22の脂肪酸ビニルエステル類あるいはアリルエステル類、ビニルエーテル類、スチレン及びスチレン誘導体、不飽和結合基含有のヘテロ環化合物等が挙げられる。具体的には、例えば前記した单量体(A)で例示した化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

マクロモノマー(M_A)の繰返し単位の総和において、一般式(Ⅲ)又は式(Ⅲa)で示される繰返し単位成分は、全体の40重量%以上含有されていることが好ましく、より好ましくは60~100重量%である。

一般式(Ⅲ)で示される成分が全体の40重量%未満になると、分散樹脂粒子で形成された画像部の機械的強度の保持が充分でなく、従ってオフセット原版として用いた時の耐刷性向上の効果が見られなくなってしまう。

以上の本発明のマクロモノマー(M_A)は、数平均分子量が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ のものが好ましく、 $2 \times 10^3 \sim 9 \times 10^3$ がより好ましい。

マクロモノマー(M_A)の数平均分子量の上限が 1×10^4 を超えると耐刷性が低下する。他方、分子量が小さすぎると汚れが発生する傾向があるので、 1×10^3 以上であることが好ましい。

本発明のマクロモノマー(M_A)は、従来公知の合成方法によって製造することができる。例えば、①アニオン重合あるいはカチオン重合によって得

30, 625 (1981)、東村敏延「日本接着協会誌」18, 536 (1982)、伊藤浩一「高分子加工」35, 262 (1986)、東賀四郎、津田隆「機能材料」1987, No.10, 5 等の総説及びそれに引例の文献・特許等に記載の方法に従って合成することができる。

本発明の分散樹脂は、単量体(A)とマクロモノマー(M_A)の少なくとも各々1種以上から成り、重要な事は、これら単量体から合成された樹脂が該非水溶媒に不溶であれば、所望の分散樹脂を得ることができる。

より具体的には、不溶化する単量体(A)に対して、マクロモノマー(M_A)を0.05~10重量%使用することが好ましく、さらに好ましくは0.1~5重量%である。更により好ましくは0.3~3重量%である。

又、本発明の分散樹脂の分子量は $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ であり、好ましくは $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^3$ である。

本発明に供される分散安定用樹脂は、A-B型プロック共重合体成分より構成される一官能性マ

ラーリングポリマーの末端に種々の試薬を反応させて、マクロマーにする、イオン重合法による方法、②分子中に、カルボキシル基、ヒドロキシ基、アミノ基等の反応性基を含有した重合開始剤及び/又は連鎖移動剤を用いて、ラジカル重合して得られる末端反応性基結合のオリゴマーと種々の試薬を反応させて、マクロマーにするラジカル重合法による方法、③重付加あるいは重縮合反応により得られたオリゴマーに上記ラジカル重合法と同様にして、重合性二重結合基を導入する重付加縮合法による方法等が挙げられる。

具体的には、P. Dreyfuss & R. P. Quirk, *Encycl. Polym. Sci. Eng.*, 7, 551 (1987)、P. F. Reapp & E. Franta, *Adv. Polym. Sci.*, 58, 1 (1984)、V. Percec, *Appl. Polym. Sci.*, 28, 95 (1984)、R. Asami & M. TakaRi, *Makromol. Chem. Suppl.*, 12, 163 (1985)、P. Reapp et al., *Makromol. Chem. Suppl.*, 8, 3 (1984)、川上雄資「化学工業」38, 56 (1987)、山下雄也「高分子」31, 988 (1982)、小林四郎「高分子」

クロモノマー(MM)と一般式(Ⅱ)で示される單量体(B)とを各々少なくとも1種以上含有して重合されたグラフト型共重合体で、該非水溶媒に可溶性である事を特徴とする。

特にグラフト型共重合体のグラフト部において、グラフト型共重合体主鎖から離れたブロック部(すなわち、Aブロック)が、前記した特定の極性基(-COOH基、-PO₃H₂基、-SO₃H基、-OH基、
O
||
-P-OH基、カルボキシアミド基、スルホアミド基、
R₁₁

ホルミル基、アミノ基、環状酸無水物含有基)から選ばれた少なくとも1種の極性基を含有する重合体成分及び/又は該不溶化する単量体(A)と同一の単量体に相当する重合体成分により構成されることを特徴とする。

該グラフト型共重合体の重量平均分子量は $1.5 \times 10^4 \sim 3 \times 10^5$ であり、好ましくは $2 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ である。

重量平均分子量が 1.5×10^4 未満や 3×10^5 を

超える場合には、いずれも、重合造粒で得られる樹脂粒子の平均粒径が粗大化あるいは粒子径の分布が巾広くなり、単分散性が損なわれたり、更には分散物とならず凝聚物となってしまう。

該グラフト型共重合体の共重合成分としての一官能性マクロモノマー(MM)の存在割合は、1重量%~60重量%であり、好ましくは5重量%~40重量%である。その割合が1重量%未満になると、グラフト部の数が著しく少なくなる事であり、従来のランダム共重合体と同様な化学構造になってしまい、本発明の効果である再分散性向上が見られなくなってしまう。一方その割合が60重量%を超えると、一般式(Ⅱ)で示される単量体(B)との共重合性が充分でなくなってしまう。

又、他の共重合成分である一般式(Ⅱ)で示される単量体(B)の該グラフト型共重合体中における存在割合は、40~99重量%であり、好ましくは60~95重量%である。

一方、該グラフト型共重合体のグラフト部となる本発明の一官能性マクロモノマー(MM)は、そ

の重量平均分子量が $1 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$ であり、好ましくは $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ である。重量平均分子量が 1×10^3 未満の場合には、得られた分散樹脂粒子の再分散性が低下してしまう。又 2×10^4 を超えると、一般式(Ⅱ)で示される単量体(B)との共重合性が低下し、グラフト型共重合体が得られなくなってしまう。

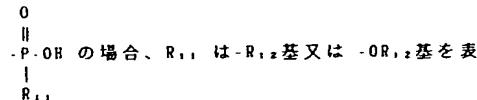
以上の如き本発明のグラフト型共重合体は、該非水溶媒に可溶性であることから、重合体主鎖部あるいはグラフト部の一般式(Ⅰ)で示される繰り返し単位を含むBブロックのいずれか一方又は両方に、可溶性となる繰り返し単位を含有する。

以下に該グラフト型共重合体の内容について更に詳細に説明する。

該グラフト型共重合体に供される一官能性マクロモノマー(MM)において該Aブロックを構成する重合体成分としては特定の極性基を含有する成分及び/又は不溶化する一官能性単量体(A)に相当する成分が挙げられる。

特定の極性基としては、ホスホノ基、カルボキ

シル基、スルホ基、ヒドロキシル基、ホルミル基、カルボキシアミド基、スルホアミド基、アミノ基、



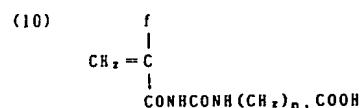
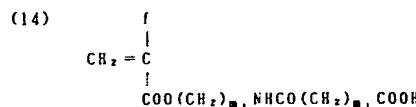
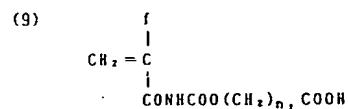
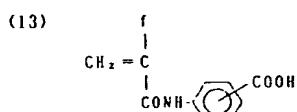
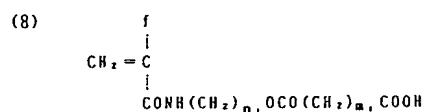
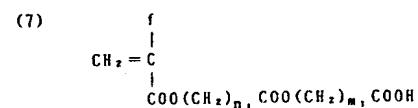
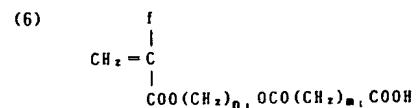
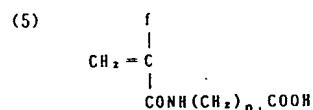
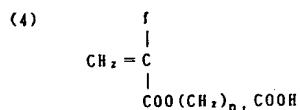
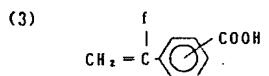
わし、 R_{12} は炭化水素基を表す。炭化水素基として好ましくは炭素数1~8の脂肪族基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-クロロエチル基、2-メトキシエチル基、3-エトキシプロピル基、アリル基、1-ブロベニル基、ブテニル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、メチルベンジル基、クロロベンジル基、フロロベンジル基、メトキシベンジル基等)、又は置換されてもよいアリール基(例えば、フェニル基、トリル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、クロロフェニル基、フロロ

フェニル基、プロモフェニル基、クロローメチルフェニル基、ジクロロフェニル基、メトキシフェニル基、シアノフェニル基、アセトアミドフェニル基、アセチルフェニル基、ブトキシフェニル基等)等を表わす。

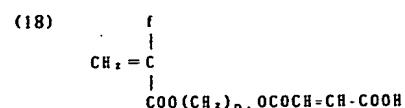
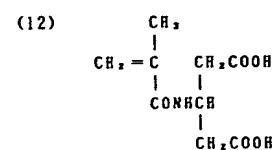
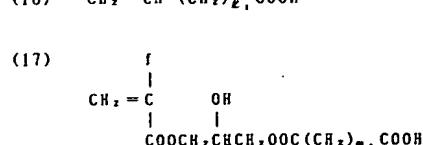
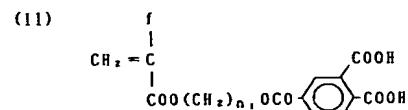
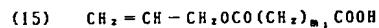
以上の如き「特定の極性基を含有する重合体成分」を誘導しうる単量体としては、例えば本発明のA-Bブロック共重合体の他のブロック成分を構成する重合体成分(即ち一般式(Ⅰ)で示される繰り返し単位)に相当するビニル系化合物と共に重合可能であり、且つ極性基を含有するビニル系化合物であればいずれでも用いることができる。例えば、高分子学会編「高分子データ・ハンドブック(基礎編)」培風館(1986刊)等に記載されている。具体的には、アクリル酸、 α -及び/又は β -置換アクリル酸(例えば α -アセトキシ体、 α -アセトキシメチル体、 α -(2-アミノ)メチル体、 α -クロロ体、 α -ブロモ体、 α -フロロ体、 α -トリブチルシリル体、 α -シアノ体、 β -クロロ体、 β -ブロモ体、 α -クロロ- β -

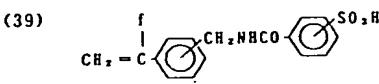
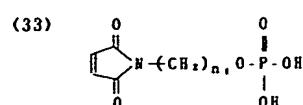
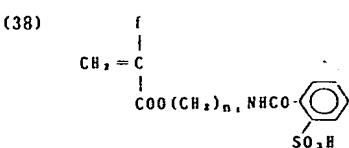
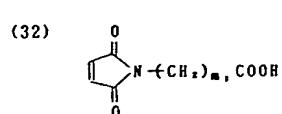
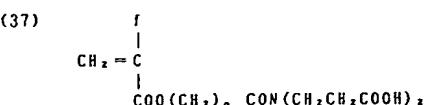
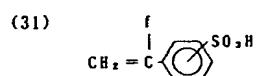
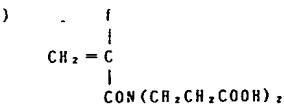
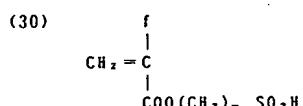
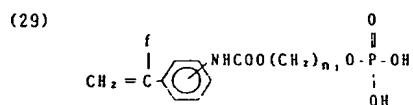
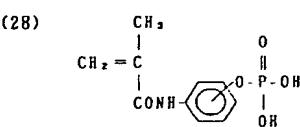
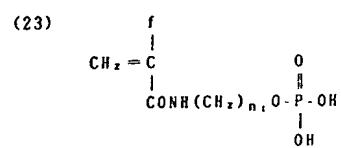
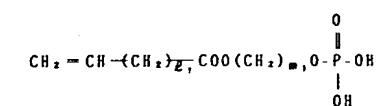
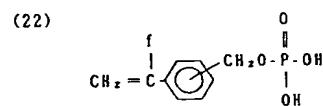
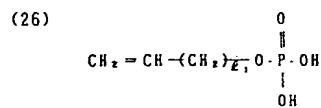
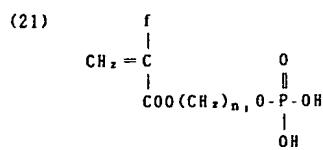
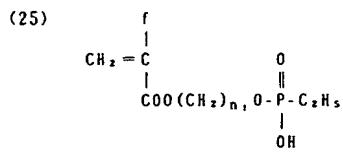
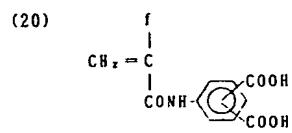
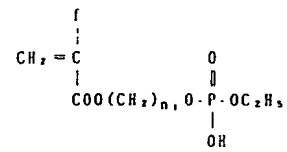
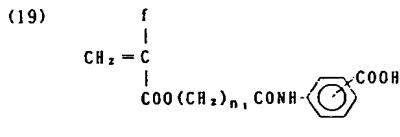
メトキシ体、 α 、 β -ジクロロ体等)、メタクリル酸、イタコン酸、イタコン酸半エステル類、イタコン酸半アミド類、クロトン酸、2-アルケニカルカルボン酸類(例えば2-ヘンテン酸、2-メチル-2-ヘキセン酸、2-オクテン酸、4-メチル-2-ヘキセン酸、4-エチル-2-オクテン酸等)、マレイン酸、マレイン酸半エステル類、マレイン酸半アミド類、ビニルベンゼンカルボン酸、ビニルベンゼンスルホン酸、ビニルスルホン酸、ビニルホスホ酸、ジカルボン酸類のビニル基又はアリル基の半エステル誘導体、及びこれらのカルボン酸又はスルホン酸のエステル誘導体、アミド誘導体の置換基中に該極性基を含有する化合物等が挙げられる。

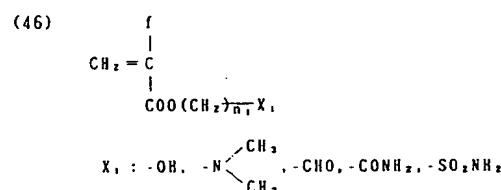
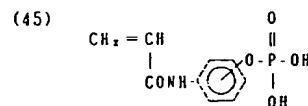
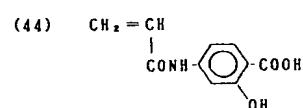
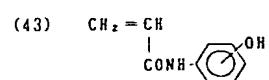
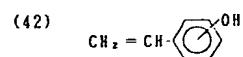
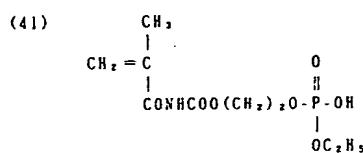
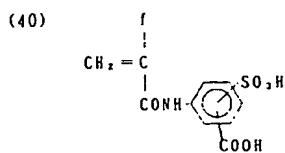
これらの化合物の具体例として以下のものを挙げることができる。但し、以下の各例において、eは-H、-CH₂、-Cl、-Br、-CN、-CH₂COOCH₃又は-CH₂COOHを示し、fは-H又は-CH₂を示し、nは2~18の整数を示し、mは1~12の整数を示し、l₁は1~4の整数を示す。



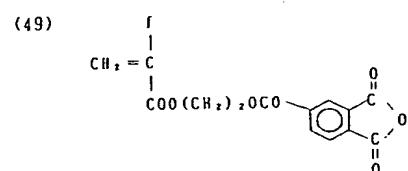
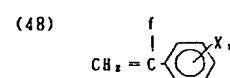
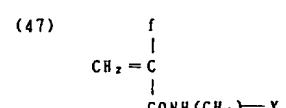
(mは同じでも異なってもよい)







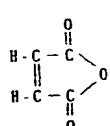
を表わす。



$-(CH_2)_{\ell_1}OCO-$ 、 $-(CH_2)_{\ell_2}COO-$ (ℓ_1 、 ℓ_2 は1~3の整数を表わす)、-O-、-SO2-、-CO-、-CON-、
 $R_{1,2}$
 $-SO_2N-$ 、-CONHCOO-、-CONHCONH-、又は

を表わす。

ここで、 $R_{1,2}$ は水素原子のほか、好ましい炭化水素基としては、炭素数1~18の置換されてもよいアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、ブロビル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基、2-シアノエチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、2-メトキシエチル基、3-ブロモブロビル基、等）、炭素数4~18の置換されてもよいアルケニル基（例えば、2-メチル-1-ブロベニル基、2-ブテニル基、2-ベンテニル基、3-メチル-2-ベンテニル基、1-ベンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、4-メチル-2-ヘキセニル基、等）、



Aブロックを構成する重合体成分は、以上の如き特定の極性基含有の重合体成分の他に、重合により不溶化する单量体（A）に相当する重合体成分であってもよい。これらの具体例は、前記した一官能性单量体（A）に相当する重合体成分が挙げられる。

Bブロックは、一般式（1）で示される繰り返し単位から成る重合体成分より少なくとも構成される。

一般式（1）においてV_nは、-COO-、-OCO-、

炭素数7～12の置換されてもよいアラルキル基（例えば、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、2-ナフチルエチル基、クロロベンジル基、プロモベンジル基、メチルベンジル基、エチルベンジル基、メトキシベンジル基、ジメチルベンジル基、ジメトキシベンジル基等）、炭素数5～8の置換されてもよい脂環式基（例えば、シクロヘキシル基、2-シクロヘキシルエチル基、2-シクロベンチルエチル基、等）、又は、炭素数6～12の置換されてもよい芳香族基（例えば、フェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、オクチルフェニル基、ドデシルフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ブトキシフェニル基、デシルオキシフェニル基、クロロフェニル基、ジクロロフェニル基、プロモフェニル基、シアノフェニル基、アセチルフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基、ブトキシカルボニルフェニル基、アセトアミドフェニル基、プロ

ピオアミドフェニル基、ドデシロイルアミドフェニル基等）が挙げられる。

V_0 が  を表わす場合、ベンゼン環は置換基

を有してもよい。置換基としては、ハロゲン原子（例えば塩素原子、臭素原子等）、アルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、クロロメチル基、メトキシメチル基等）、アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、プロピオキシ基、ブトキシ基等）等が挙げられる。

R_0 は、炭化水素基を表わし、好ましい炭化水素基としては、炭素数1～22の置換されてもよいアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基、2-シアノエチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、2-メトキシエチル基、3-ブロモブロピル基等）、炭素数4～18の置換されていてもよ

いアルケニル基（例えば、2-メチル-1-プロペニル基、2-ブテニル基、2-ペンテニル基、3-メチル-2-ペンテニル基、1-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、4-メチル-2-ヘキセニル基等）、炭素数7～12の置換されてもよいアラルキル基（例えば、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、2-ナフチルエチル基、クロロベンジル基、プロモベンジル基、メチルベンジル基、エチルベンジル基、メトキシベンジル基、ジメチルベンジル基、ジメトキシベンジル基等）、炭素数5～8の置換されてもよい脂環式基（例えば、シクロヘキシル基、2-シクロヘキシルエチル基、2-シクロベンチルエチル基等）、炭素数6～12の置換されてもよい芳香族基（例えば、フェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、オクチルフェニル基、ドデシルフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ブトキシフェニル基、デシルオキシフェニル基、クロロフェニル基

基、ジクロロフェニル基、プロモフェニル基、シアノフェニル基、アセチルフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基、ブトキシカルボニルフェニル基、アセトアミドフェニル基、プロピオアミドフェニル基、ドデシロイルアミドフェニル基等）が挙げられる。

a_1 及び a_2 は、互いに同じでも異なっていてもよく、好ましくは水素原子、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子等）、シアノ基、炭素数1～4のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等）、-COO-Z₁又は炭化水素を介した-COO-Z₁（Z₁は、好ましくは水素原子又は炭素数1～18のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、脂環式基またはアリール基を表わし、これらは置換されていてもよく、具体的には、上記R₁について説明したものと同様の内容を表わす）を表わす。

上記炭化水素を介した-COO-Z₁基における炭化水素としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。

更に好ましくは、一般式(I)について、 v_0 は
 -COO- 、 -OCO- 、 $\text{-CH}_2\text{OCO-}$ 、 $\text{-CH}_2\text{COO-}$ 、 -O- 、
 -CONH- 、 $\text{-SO}_2\text{NH-}$ 又は  を表わし、 a_1 、 a_2 は

互いに同じでも異なってもよく、各々水素原子、メチル基、 -COOZ 、又は $\text{-CH}_2\text{COOZ}$ を表わす。ここで、 Z は、より好ましくは水素原子又は炭素数1~6のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等）を表わす。

更により好ましくは、 a_1 、 a_2 において、いずれか一方が水素原子を表わす。

更には、該Bブロック中に含有される重合体成分として、式(I)に示される重合体成分とともに共重合しうる他の繰り返し単位に相当する单量体として、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、複素環ビニル類（例えばビニルビリジン、ビニルイミダゾール、ビニルビロリドン、ビニルチオフェン、ビニルビラゾール、ビニルジオキサン、ビニルオキサジン等）等が挙げられる。これら他の单量体はBブロックの全重合体成分100重量部

中20重量部を超えない範囲で用いられる。又、該Bブロック中には、該Aブロックの構成成分である極性基を含有する重合体成分を含有しない事が好ましい。

本発明のグラフト型共重合体に供される一官能性マクロモノマー(MM)においてA-Bブロック共重合体におけるブロックAとブロックBの存在割合は、1~50/99~50(重量比)であることが好ましい。

Aブロックにおいて含有される、特定の極性基含有の重合体成分は、好ましくは該分散安定用樹脂100重量部中1~30重量部で、より好ましくは1~15重量部である。

次に、本発明のマクロモノマー(MM)において、上記した極性基を含有する成分から成るAブロックと一般式(I)で示される重合体成分から成るBブロックをA-B型で連結し且つAブロックと連結するBブロックの他の末端に連結される重合性二重結合基について説明する。

具体的には下記一般式(VII)で示される重合性

二重結合基が挙げられる。

一般式(VII)

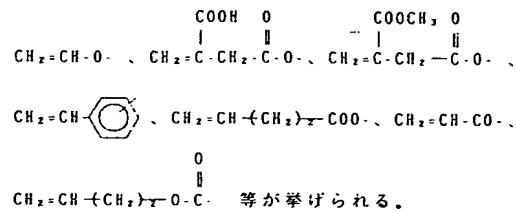
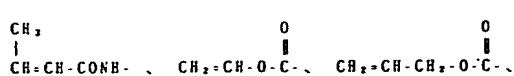
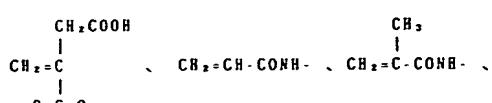
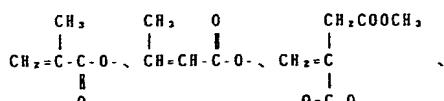


式(VII)中、 V_2 は式(I)中の V_0 と同一の内容を表わす。

g_1 、 g_2 は、お互いに異なってもよく、式(I)中の a_1 、 a_2 と同一の内容を表わす。

即ち、一般式(VII)で示される重合性二重結合

基として、より具体的には、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、



本発明において供されるマクロモノマー(MM)は、上述の如きBブロックの片末端に、一般式(VII)で示される重合性二重結合基が、直接結合するか、あるいは、任意の連結基で結合された化学構造を有するものである。

連結基としては、炭素-炭素結合（一重結合あるいは二重結合）、炭素-ヘテロ原子結合（ヘテロ原子としては例えば、酸素原子、イオウ原子、窒素原子、ケイ素原子等）、ヘテロ原子-ヘテロ原子結合の原子団の任意の組合せで構成されるものである。

即ち、具体的には、単なる結合または、 $-(\text{C})(\text{R}_1\text{R}_2)-$

(R_{14} 、 R_{15} は、同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、シアノ基、ヒドロキシル基、アルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基等）等を示す）、 $-(CH=CH)-$ 、、
、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C-$ 、 $-N-$ 、 $-COO-$ 、 $-C-$ 、
 $\begin{array}{c} || \\ O \end{array}$ R_{16} $\begin{array}{c} || \\ S \end{array}$
 $-SO_2-$ 、 $-CON-$ 、 $-SO_2N-$ 、 $-NHCOO-$ 、 $-NHCONH-$ 、
 $\begin{array}{c} | \\ R_{16} \end{array}$ $\begin{array}{c} | \\ R_{16} \end{array}$
 $-Si-$ (R_{16} 、 R_{17} は、同一でも異なってもよく、
 $\begin{array}{c} | \\ R_{17} \end{array}$

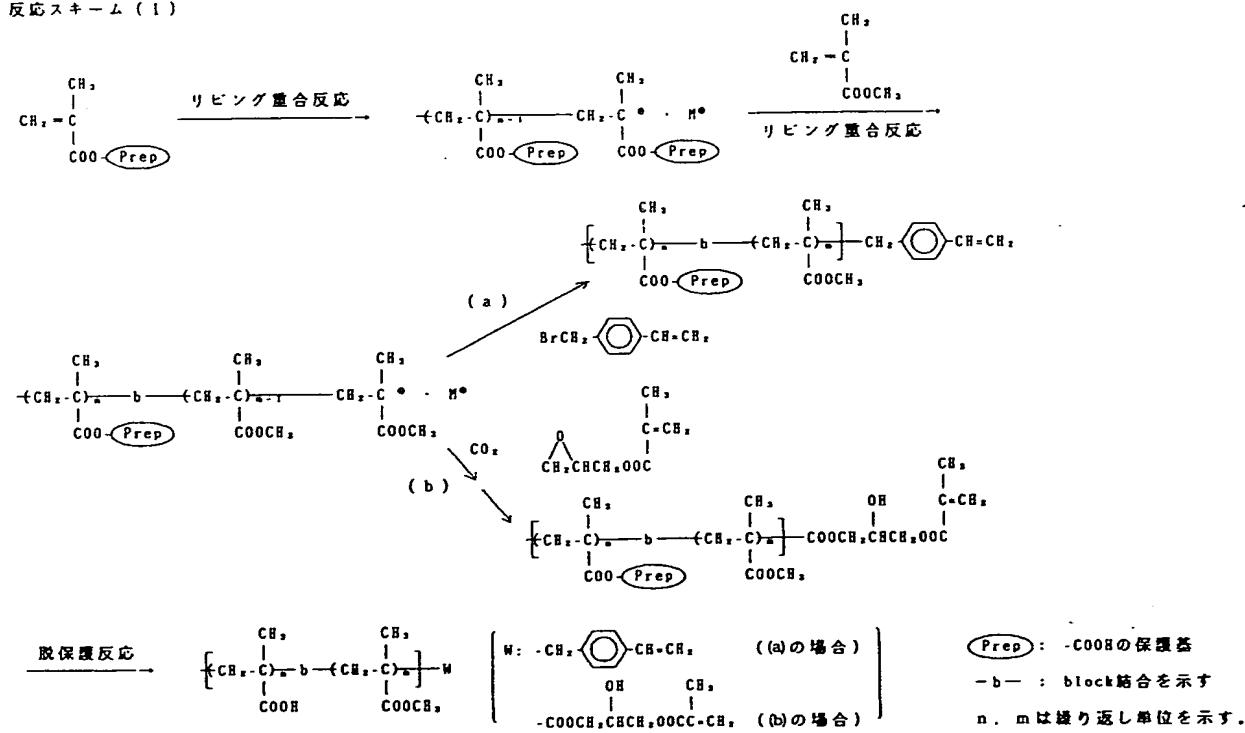
水素原子、又は前記式(I)における R_6 と同様の内容を表わす炭化水素基等を示す）等の原子団から選ばれた単独の連結基もしくは任意の組合せで構成された連結基を表わす。

本発明のマクロモノマー(MM)は、従来公知の合成方法によって製造することができる。例えば、該特定の極性基を含有する重合体成分に相当する单量体において、極性基を予め保護した官能基と

しておき、有機金属化合物（例えばアルキルリチウム類、リチウムジイソブロピルアミド、アルキルマグネシウムハライド類等）あるいはヨウ化水素／ヨウ素系等によるイオン重合反応、ポルフィリン金属錯体を触媒とする光重合反応、あるいはグループ移動重合反応等の公知のいわゆるリビング重合反応でA-B型ブロック共重合体を合成した後、このリビングポリマーの末端に種々の試薬を反応させて重合性二重結合基を導入する。この後、極性基を保護した官能基を加水分解反応、加水素分解反応、酸化分解反応あるいは光分解反応等によって脱保護反応を行ない、極性基を形成させる方法が挙げられる。その1つの例を下記の反応スキーム(1)に示した。

(以下余白)

反応スキーム(1)



例えば、P. Lutz, P. Masson et al. "Polym. Bull." 12, 79 (1984)、B. C. Anderson, G. D. Andrews et al. "Macromolecules" 14, 1601 (1981)、K. Hatada, K. Ute et al. "Polym. J." 17, 977 (1985)、同18, 1037 (1986)、右手浩一、畠田耕一「高分子加工」36, 366 (1987)、東村敏延、沢本光男「高分子論文集」46, 189 (1989)、M. Yuruki, T. Aida, "J. Am. Chem. Soc." 109, 4737 (1987)、相田卓三、井上祥平「有機合成化学」43, 300 (1985)、D.Y. Sogah, W.R. Hertler et al. "Macromolecules" 20, 1473 (1987) 等に記載の合成方法に従って容易にリビングポリマーを合成することができる。又、該リビングポリマーの末端に重合性二重結合基を導入する方法としては、従来公知のマクロモノマー法の合成法に従って容易に本発明のマクロモノマーとすることができる。

具体的には、P. Dreyfuss & R. P. Quirk, "Encycl. Polym. Sci. Eng." 7, 551 (1987)、P. F. Rempp, E. Franta, "Adv. Polym. Sci."

58, 1 (1984)、V. Percec, "Appl. Polym. Sci." 285, 95 (1984)、R. Asami, M. TakaRi, "Makromol. Chem. Suppl." 12, 163 (1985)、P. Rempp et al. "Makromol. Chem. Suppl." 8, 3 (1984)、川上雄資「化学工業」38, 56 (1987)、山下雄也「高分子」31, 988 (1982)、小林四郎「高分子」30, 625 (1981)、東村俊延「日本接着協会誌」18, 536 (1982)、伊藤浩一「高分子加工」35, 262 (1986)、東貴四郎、津田隆「機能材料」1987 No. 10, 5等の総説及びそれに引例の文献・特許等に記載の方法に従って合成することができる。

又、本発明の特定の極性基を保護する保護基及びその保護基の脱離（脱保護反応）については、従来公知の知識を利用して容易に行なうことができる。例えば前記した引用文献にも種々記載されており、更には、岩倉義男、栗田恵輔「反応性高分子」講談社刊 (1977年)、T. W. Greene, "Protective Groups in Organic Syntheses" John Wiley & Sons (1981年)、J. F. W. McOmie, "Protective Groups in Chemistry" Plenum

Press (1973年)等の総説に詳細に記載されている方法を適宜選択して行なうことができる。

他のA-B型ブロック共重合体の合成法としては、ジチオカーバメント化合物を開始剤とした光イニシアーター重合法によって合成することもできる。例えば、大津隆行「高分子」37, 248 (1988)、檜森俊一、大津隆一 "Polym. Rep. Jap." 37, 3508 (1988)、特開昭64-111号、同64-26619号等に記載の合成方法に従って合成される。これを上記したマクロモノマー合成法を利用して本発明のマクロモノマーを得ることができる。

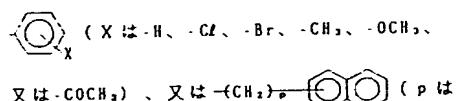
本発明のマクロモノマー (MM) は、具体的には、下記の化合物を例として挙げることができる。但し、本発明の範囲は、これらに限定されるものではない。

以下において、

a_1 、 a_2 、 a_3 は-H、-CH₃又は-COOCH₃を；

R は-C_nH_{2n+1}(n: 1~18の整数)、

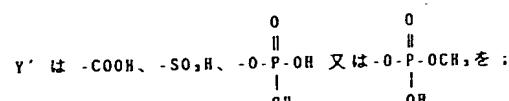
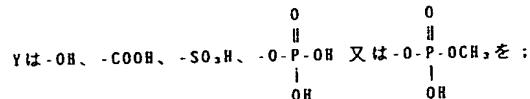
-CH₂-C_nH_{2n}(m: 1~3の整数)、



(pは0~3の整数)を；

ℓ は2~12の整数を；

a_1 は-H又は-CH₃を；



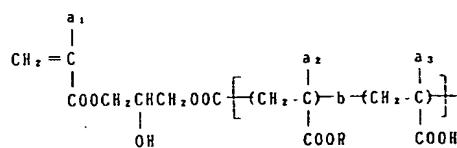
R' は-C_mH_{2m+1}(m: 1~8の整数)、又は

-CH₂-C_nH_{2n}を；

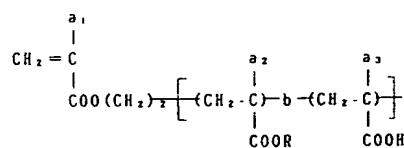
k は2~6の整数を表わす。

-b-はブロック結合を表わす。

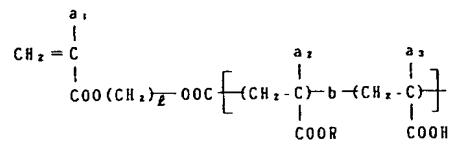
(MM-1)



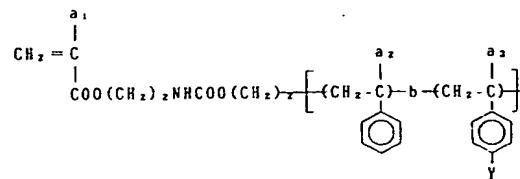
(MM-4)



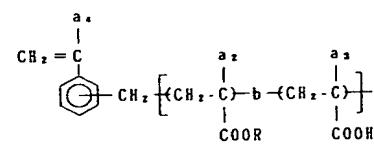
(MM-2)



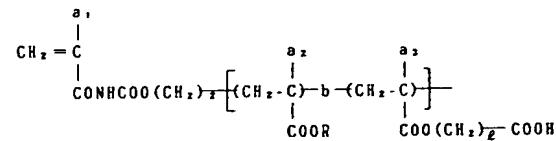
(MM-5)



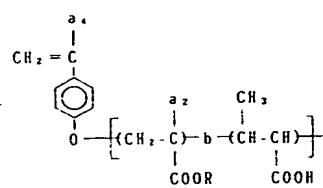
(MM-3)



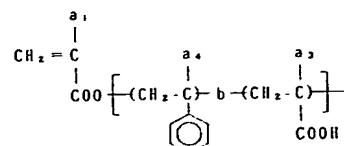
(MM-6)



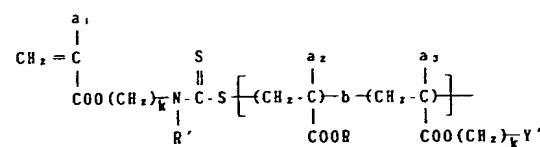
(MM-7)



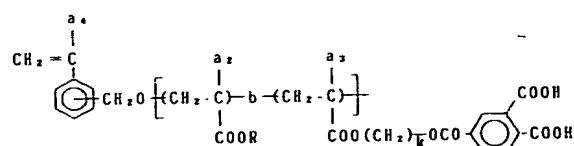
(MM-10)



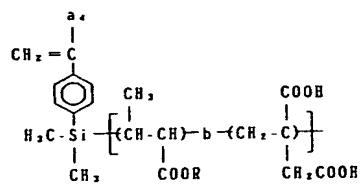
(MM-8)



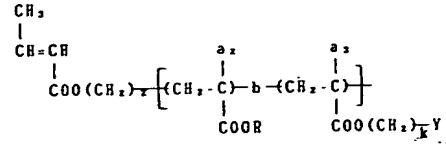
(MM-11)



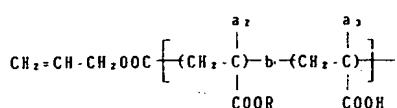
(MM-9)



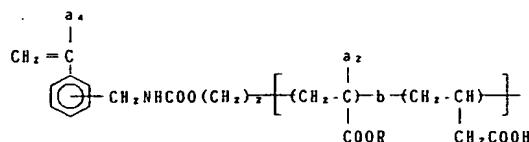
(MM-12)



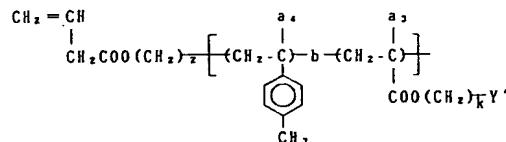
(MM-13)



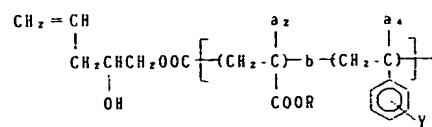
(MM-14)



(MM-15)



(MM-16)



本発明の分散安定用樹脂は、該一官能性マクロモノマー(MM)とともに、一般式(Ⅱ)で示される単量体(B)とを各々少なくとも1種以上含有したグラフト型共重合体である。

一般式(Ⅱ)においてY₁は、好ましくは-COO-、-OCO-、又は-O-を表わす。

R₁は、炭素数8以上の脂肪族基を表わし、好ましくは炭素数10以上のアルキル基又はアルケニル基を表わし、これらは直鎖状でも分岐状でもよい。具体的には、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコサニル基、ドコサニル基、デセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、ヘキサデセニル基、オクタデセニル基、リノレル基等が挙げられる。

げられる。

b₁、b₂は、お互いに異なっても同じでもよく、好ましくは各々水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1~3の炭化水素基を表わす。具体的には、水素原子、塩素原子、臭素原子、メチル基、エチル基、プロピル基が挙げられる。

更に、本発明のグラフト型共重合体の成分として、マクロモノマー(MM)、式(Ⅱ)で示される単量体(B)とともに、これらと共に重合する他の単量体を含有してもよいが、その存在割合は20重量%以下、好ましくは15重量%以下である。

本発明で用いられる分散樹脂を製造するには、一般に、前述の様な本発明のグラフト型共重合体の分散安定用樹脂、一官能性単量体(A)及び一官能性マクロモノマー(M_A)とを非水溶媒中で過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル、ブチルリチウム等の重合開始剤の存在下に加熱重合せねばよい。具体的には、①分散安定用樹脂、単量体(A)及びマクロモノマー(M_A)の混合溶液中に、重合開始剤を添加する方法、②分散安定

用樹脂を溶解した溶液中に、単量体(A)及びマクロモノマー(M_A)を重合開始剤とともに滴下してゆく方法、あるいは、③分散安定用樹脂全量と単量体(A)及びマクロモノマー(M_A)の混合物の一部を含む混合溶液中に、重合開始剤とともに残りの単量体混合物を任意に添加する方法、更には、④非水溶媒中に、分散安定用樹脂及び単量体(A)及びマクロモノマー(M_A)の混合溶液を、重合開始剤とともに任意に添加する方法等があり、いずれの方法を用いても製造することができる。

単量体(A)及びマクロモノマー(M_A)の総量は、非水溶媒100重量部に対して5~80重量部程度であり、好ましくは10~50重量部である。

分散安定用樹脂である可溶性の樹脂は、上記で用いる全単量体100重量部に対して1~100重量部であり、好ましくは5~50重量部である。

重合開始剤の量は、全単量体量の0.1~5重量%が適切である。

又、重合温度は50~180℃程度であり、好ましくは60~120℃である。反応時間は1~15時間が

好ましい。

反応に用いた非水溶媒中に、前記したアルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類等の極性溶媒を併用した場合あるいは、重合造粒化される单量体(A)の未反応物が残存する場合、該溶媒あるいは单量体の沸点以上に加温して留去するかあるいは、減圧留去することによって除くことが好ましい。

以上の如くして本発明により製造された非水系分散樹脂は、微細でかつ粒度分布が均一な粒子として存在すると同時に、非常に安定な分散性を示し、特に現像装置内において長く継り返し使用をしても分散性が良くかつ現像スピードが向上しても再分散も容易であり装置の各部に付着汚れを生ずることが全く認められない。

また、加熱等により定着した場合、強固な被膜が形成され、優れた定着性を示した。

更に、本発明の液体現像剤は、現像一定着工程が迅速化され且つ大版サイズのマスター プレートを用いた場合でも、分散安定性、再分散性及び定

着性に優れている。

特に、特開昭62-166362号あるいは特開昭63-66567号に記載された内容の非水系分散樹脂では、重合して不溶化する单量体と共に重合し得る、エステル結合等を分子内に少なくとも2ヶ以上含有する单量体とともに、重合体主鎖から総原子数8ヶ以上離れた部位に、重合性二重結合基を結合した共重合成分を含有する該非水溶媒に可溶性のランダム共重合体を分散安定用樹脂として用いて、重合造粒した樹脂粒子(ラテックス粒子)であるが、これらの粒子の分散性及び耐刷性は従来の粒子に比べ大巾に性能向上がなされているが、大阪サイズのオフセット印刷用マスター プレートを用いた製版機(例えば富士写真フィルム製造、ELP-560、ELP-820等)、あるいは製版機の処理スピードを早くした場合に、粒子の分散性にいまだ問題があり、製版機の汚れ(特に現像装置の汚れ)が生じたり、粒子の凝集・沈降を生じたり、あるいはマスター プレートを印刷した時に、画像部の強度が未だ十分でなく、耐刷性が低下したりした。本発

明で供される樹脂粒子を用いた場合には、こうした過酷な条件においても何ら問題を生じない。

以上の如く、本発明のラテックス粒子の高再分散性は、不溶化する单量体(A)及びマクロモノマー(M_n)とともに用いる可溶性のグラフト型共重合体に依存するものである。

即ち本発明の分散安定用樹脂は、該非水溶媒に対し親和性の大きな長鎖脂肪族基含有の重合体成分から構成される重合体主鎖部と、該非水溶媒に対し親和性が小さく、不溶化する单量体(A)に対して親和性を有する重合体成分から構成されるグラフト部末端ブロックとが結合したグラフト型共重合体であることを特徴とする。

これにより、分散樹脂粒子に対し、グラフト部のブロックB部分が重合造粒時に物理化学的な相互作用で充分に吸着され、且つ非水系分散媒に対して親和性が大きい重合体主鎖部分が該溶媒に対して充分に溶媒和し且つ立体的な反発効果も充分に作用する(所謂、テール状吸着となる)ことが可能となり本発明の効果が達成されたと推定され

る。

これに対し、従来公知のブロックAで用いられる重合体成分とブロックBで用いられる重合体成分とのランダム共重合体では、吸着部分となる成分が溶媒和する成分で構成される高分子鎖中にランダムに結合しているため、分散樹脂粒子への吸着が充分でなく、更に、その吸着のパターンがグループ状となるために立体反発効果も疎外されてしまい、分散安定性が充分でなかった。

又、高耐刷性は、不溶化する单量体と共に重合したマクロモノマー(M_n)との相溶性が良好で、温和な定着条件でも、充分に相溶化し、均一な皮膜を形成することで達成されるものと推定される。

本発明の液体現像剤において所望により着色剤を使用しても良い。その着色剤は特に限定されるものではなく従来公知の各種顔料又は染料を使用することができる。

分散樹脂自体を着色する場合には、例えば着色の方法の1つとしては、顔料又は染料を用いて分散樹脂に物理的に分散する方法があり、使用する

顔料又は染料は非常に多く知られている。例えば、磁性酸化鉄粉末、粉末ヨウ化鉛、カーボンブラック、ニグロシン、アルカリブルー、ハンザイエロー、キナクリドンレッド、フタロシアニンブルーなどが挙げられる。

着色の方法の他の1つとしては、特開昭57-48738号などに記載されている如く、分散樹脂を、好みの染料で染色する方法がある。あるいは、他の方法として、特開昭53-54029号に開示されている如く、分散樹脂と染料を化学的に結合させる方法があり、あるいは、特公昭44-22955号等に記載されている如く、重合造粒法で製造する際に、予め色素を含有した单量体を用い、色素含有の共重合体とする方法がある。

本発明の液体現像剤には、荷電特性の強化あるいは画像特性の改良等のために、所望により種々の添加剤を加えても良く、例えば原崎勇次「電子写真」第16巻、第2号、44頁に具体的に記載されているものが用いられる。

例えば、ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク

酸金属塩、ナフテン酸金属塩、高級脂肪酸金属塩、レシチン、ボリ（ビニルビロリドン）、半マレイイン酸アミド成分を含む共重合体等が挙げられる。

本発明の液体現像剤の主要な各組成の量について説明すれば下記の通りである。

樹脂（及び所望により用いられる着色剤）を主成分として成るトナー粒子は、担体液体1000重量部に対して0.5重量部～50重量部が好ましい。0.5重量部未満であると画像濃度が不足し、50重量部を超えると非画像部へのカブリを生じ易い。更に、前記の分散安定用の担体液体可溶性樹脂も所望により使用され、担体液体1000重量部に対して0.5重量部～100重量部程度を加えることができる。

上述の様な荷電調節剤は、担体液体1000重量部に対して0.001～1.0重量部が好ましい。更に所望により各種添加剤を加えても良く、それら添加物の総量は、現像剤の電気抵抗によってその上限が規制される。即ち、トナー粒子を除去した状態の液体現像剤の電気抵抗が $10^9 \Omega\text{cm}$ より低くなると良質の連続階調像が得られ難くなるので、各添加物

の添加量を、この限度内でコントロールすることが必要である。

（実施例）

以下に本発明に係わる分散安定用樹脂の合成例、ラテックス粒子の製造例及び実施例を例示するが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

マクロモノマー (MM) の合成例 1 : MM-1

トリフェニルメチルメタクリレート30g及びトルエン100gの混合溶液を窒素気流下に充分に脱気し-20℃に冷却した。

1. 1-ジフェニルブチルリチウム2gを加え10時間反応した。

更にこの混合溶液に、エチルメタクリレート70g及びトルエン100gの混合溶液を窒素気流下に充分に脱気した後、添加し、更に10時間反応した。この混合物を0℃にした後、炭酸ガスを60ml/minの流量で30分間通気し、重合反応を停止させた。

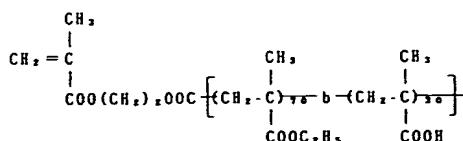
得られた反応液を、攪拌下に、温度25℃とし、2-ヒドロキシエチルメタクリレート6gを加え、更に、ジシクロヘキシルカルボジイミド5g、4

N,N'-N-ジメチルアミノビリジン 0.2g 及び塩化メチレン10gの混合溶液を30分間で滴下し、そのまま3時間攪拌した。

析出した不溶物を滤別後、この混合溶液に30%塩化水素エタノール溶液10mlを加え1時間攪拌した。次に、減圧下に反応混合物を全体量が半分になるまで溶媒を留去した後、石油エーテル1l中に再沈した。

沈殿物を捕集し、減圧乾燥して得られた重合体は重量平均分子量 6.5×10^3 で、収量56gであった。

MM-1



マクロモノマー (MM) の合成例 2 : MM-2

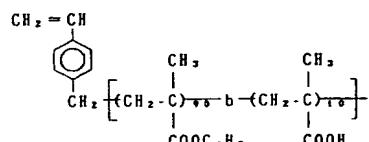
ベンジルメタクリレート5g、（テトラフェニルボルフィナート）アルミニウムメチル 0.5g 及

び塩化メチレン60gの混合溶液を窒素気流下に温度30°Cとした。これに300W-キセノンランプ光をガラスフィルターを通して25cmの距離から光照射し、12時間反応した。この混合物に更にブチルメタクリレート45gを加え、同様に8時間光照射した後、この反応混合物に4-ブロモメチルスチレン4g加え、30分間攪拌し反応を停止させた。

次にこの反応混合物にPd-Cを加え、温度25°Cで1時間接触還元反応を行なった。

不溶物を濾別した後、石油エーテル500ml中に再沈し、沈澱物を捕集し乾燥した。得られた重合体は収量33gで重量平均分子量 7×10^3 であった。

MM-2

マクロモノマー(MM)の合成例3: MM-3

4-ビニルフェニルオキシトリメチルシラン20g及びトルエン100gの混合溶液を窒素気流下に、

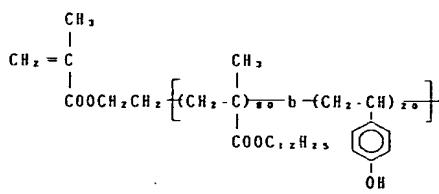
充分に脱気し、0°Cに冷却した。1,1-ジフェニル-3-メチルベンチルリチウム2gを加え、6時間攪拌した。更にこの混合物にドデシルメタクリレート80g及びトルエン100gの混合溶液を窒素気流下に充分脱気した後添加して8時間反応した。この反応混合物に充分に攪拌しながらエチレンオキサイドを30ml/minの流量で30分間通気した後、温度15°Cに冷却しメタクリル酸クロライド10gを30分間で滴下し、更にそのまま3時間攪拌した。

次にこの反応混合物に30%塩化水素エタノール溶液10gを加え、25°Cで1時間攪拌した後、石油エーテル1l中に再沈し、捕集した沈澱物をジエチルエーテル300mlで2回洗浄し乾燥した。

得られた重合体は、収量55gで重量平均分子量 7.8×10^3 であった。

(以下余白)

MM-3

マクロモノマー(MM)の合成例4: MM-4

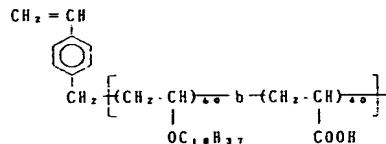
トリフェニルメチルアクリレート40g及びトルエン100gの混合溶液を窒素気流下に充分に脱気し、-20°Cに冷却した。sec-ブチルリチウム0.2gを加え、10時間反応した。

次にこの混合溶液にオクタデシルビニルエーテル60g及びトルエン100gの混合溶液を窒素気流下で充分に脱気した後、添加し、12時間反応した。この混合物を0°Cにした後、ベンジルプロマイド4gを加え、1時間反応し、温度25°Cで更に2時間反応させた。

この反応混合物に30%塩化水素含有エタノール溶液10gを加え、2時間攪拌した。不溶物を濾別後、n-ヘキサン1l中に再沈し、沈澱物を捕集

して減圧乾燥した。得られた重合体の収量は58gで、重量平均分子量 4.5×10^3 であった。

MM-4

マクロモノマー(MM)の合成例5: MM-5

オクタデシルメタクリレート70g、ベンジル-N-ヒドロキシエチル-N-エチルジチオカーバメート4.8gの混合物を、窒素気流下に容器に密閉し、温度60°Cに加温した。

これに400Wの高圧水銀灯で10cmの距離からガラスフィルターを通して、10時間光照射し光重合した。

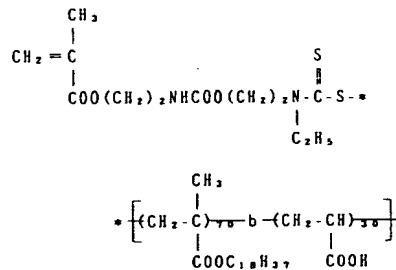
これにアクリル酸30g及びメチルエチルケトン180gを加えた後、窒素置換し再び10時間光照射した。

得られた反応混合物に2-イソシアナートエチ

ルメタクリレート 6 g を温度30°Cで1時間で滴下し、更に2時間攪拌した。

得られた反応物をヘキサン 1.5 l に再沈し、捕集し乾燥した。得られた重合体は、68 g で重量平均分子量 6.0×10^3 であった。

MM - 5

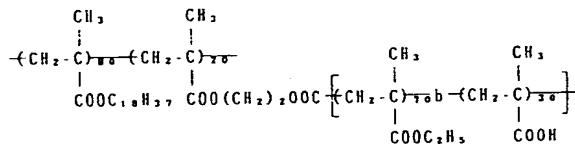


時間毎にA.I.B.N.を2 g 加え6時間反応した。

得られた共重合体の重量平均分子量は 5×10^4

であった。

P - 1



分散安定用樹脂の合成例 2～12：P - 2～P - 12

分散安定用樹脂の合成例1と同様の重合方法で下記表-1の重合体を合成した。得られた各重合体の重量平均分子量は $3 \times 10^4 \sim 6 \times 10^4$ であった。

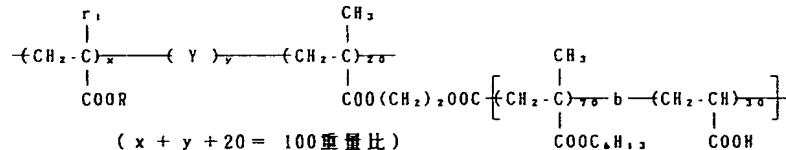
(以下余白)

分散安定用樹脂の合成例1：P - 1

オクタデシルメタクリレート80 g、マクロモノマーMM - 1を20 g、トルエン 150 g の混合溶液を窒素気流下に温度75°Cに加温した。

2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(略称：A.I.B.N.) 6 g を加え4時間反応し、更に3

表 - 1



合成例	樹脂 P	r'	-R	-Y-	x / y
2	P - 2	-CH ₃	-C ₁₂ H ₂₅	-CH ₂ -CH- COOC ₂ H ₅	50 / 30
3	P - 3	-CH ₃	-C ₁₂ H ₂₅	—	80 / 0
4	P - 4	-CH ₃	-C ₁₂ H ₂₅	-CH ₂ -CH- COOC ₂ H ₅	40 / 40
5	P - 5	-H	-C ₁₂ H ₂₅	—	80 / 0
6	P - 6	-H	-C ₁₂ H ₂₅	CH ₃ -CH ₂ -C- COOC ₂ H ₅	60 / 20
7	P - 7	-CH ₃	-C ₁₂ H ₂₅	—	80 / 0
8	P - 8	-CH ₃	-C ₁₂ H ₂₅	—	80 / 0
9	P - 9	-CH ₃	-C ₁₂ H ₂₅	CH ₃ -CH ₂ -C- COOC ₂ H ₅	30 / 50

表-1(つづき)

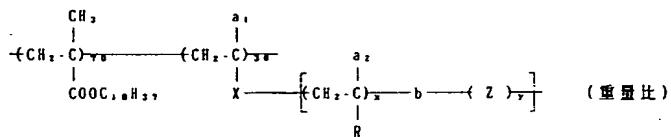
合成例	樹脂P	r ₁	-R	-Y-	x/y
10	P-10	-CH ₃	-C ₁₂ H ₂₅	-CH ₂ -CH- COOC ₁₂ H ₂₅	50/30
11	P-11	-CH ₃	-C ₁₂ H ₂₅	-CH ₂ -C- COOC ₁₂ H ₂₅	70/10
12	P-12	-H	-C ₁₂ H ₂₅	-CH ₂ -CH- COOC ₁₂ H ₂₅	40/40

分散安定用樹脂の合成例 P-13~35

樹脂の合成例1において、マクロモノマーMM-1の代わりに他のマクロモノマー(MM)を用いた他は、合成例1と同様の重合条件で下記表-2の共重合体を合成した。得られた各重合体の重量平均分子量は $3 \times 10^4 \sim 7 \times 10^4$ であった。

(以下余白)

表 - 2



合成例	樹脂 P	- X -	a_1/a_2	- R	- Z -	x/y (重量比)
13	P-13	$-\text{COO}(\text{CH}_2)_z\text{OOC}-$	$-\text{H}/-\text{CH}_3$	$-\text{COOCH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ I COOH	70/30
14	P-14	$-\text{COOCH}_2\text{CHCH}_2\text{OOC}-$ OH	$-\text{CH}_3/-\text{CH}_2$	$-\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$  COOH	60/40
15	P-15	 -CH ₂ -	$-\text{H}/-\text{CH}_3$	$-\text{COOC}_{10}\text{H}_{19}$	$-\text{CH}_2-\text{C}-$ I $\text{COO}(\text{CH}_2)_z\text{COOH}$	65/35
16	P-16	$ \text{COO}(\text{CH}_2)_z\text{OCO}(\text{CH}_2)_z-$ + $-\text{COO}(\text{CH}_2)_z-$	$-\text{CH}_2/-\text{CH}_3$	$-\text{COOC}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}_2-\text{C}-$ I COOH	80/20
17	P-17	$-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_3/-\text{CH}_2$	$-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$  OH	50/50

表 - 2 (つづき 1)

合成例	樹脂 P	- X -	a_1/a_2	- R	- Z -	x/y (重量比)
18	P-18	$-\text{COOCH}_2\text{CHCH}_2\text{OOC}-$ OH	$-\text{CH}_2/-\text{CH}_3$	$-\text{COOC}_{10}\text{H}_{19}$	$-\text{CH}_2-\text{C}-$ I $\text{COO}(\text{CH}_2)_z\text{SO}_3\text{H}$	90/10
19	P-19	 -CH ₂ O-	$-\text{H}/-\text{CH}_3$	$-\text{COOC}_{10}\text{H}_{19}$	$-\text{CH}_2-\text{C}-$ I $\text{COO}(\text{CH}_2)_z\text{O}-\text{P}-\text{CH}_2-\text{O}-$ OH	80/20
20	P-20	$ \text{COO}(\text{CH}_2)_z\text{N}-\text{C}-\text{S}-$ C ₆ H ₅ S	$-\text{CH}_2/-\text{CH}_3$	$-\text{COOC}_{10}\text{H}_{19}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$  COOH	65/35
21	P-21	"	$-\text{CH}_2/-\text{H}$	$-\text{COOC}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ I COOB	70/30
22	P-22	$ \text{COO}(\text{CH}_2)_z\text{N}-\text{B}-$ + $-(\text{CH}_2)_z-$	$-\text{CH}_2/-\text{CH}_3$	$-\text{COOCH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ I CONH_2	75/25

表-2(つづき2)

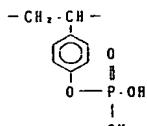
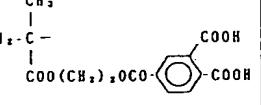
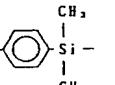
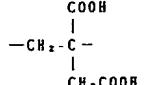
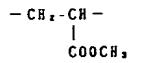
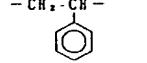
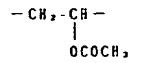
合成例	樹脂P	-X-	a_1/a_2	-R	-Z-	x/y(重量比)
23	P-23	-COOCH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ /-H	-C ₆ H ₅		90/10
24	P-24		-CH ₂ /-CH ₃	-COOCH ₂ C ₆ H ₅		70/30
25	P-25		-H/-CH ₃	-COOC ₆ H ₅		80/20
26	P-26	-COO-	-CH ₂ /-CH ₃	-COOC ₆ H ₅		60/40
27	P-27	-COO(CH ₂) ₂ OOOC-	-CH ₂ /-CH ₃	-COOC ₆ H ₅		70/30
28	P-28		-H/-H	-COOC ₆ H ₅		60/40

表-2(つづき3)

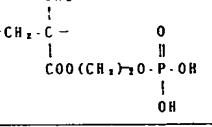
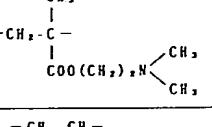
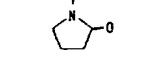
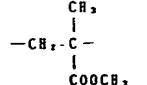
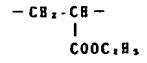
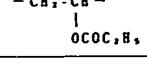
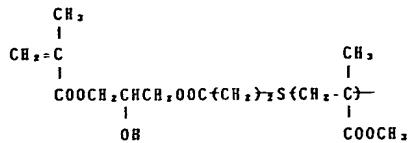
合成例	樹脂P	-X-	a_1/a_2	-R	-Z-	x/y(重量比)
29	P-29		-H/-CH ₃	-COOC ₆ H ₅		85/15
30	P-30		-H/-CH ₃	-COOC ₆ H ₅		80/20
31	P-31	-COO-	-CH ₂ /-H	-COOC ₆ H ₅		75/25
32	P-32	-COO(CH ₂) ₂ OOOC-	-CH ₂ /-CH ₃	-COOC ₆ H ₅		70/30
33	P-33	-	-H/-CH ₃	-COOC ₆ H ₅		75/25
34	P-34	-	-H/-CH ₃	-COOC ₆ H ₅		70/30

表-2(つづき4)

合成例	樹脂P	-X-	a_1/a_2	-R	-Z-	x/y(重量比)
35	P-35	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{C}-\text{S}- \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$-\text{CH}_2/\text{-CH}_3$	$-\text{COOC}_2\text{H}_5$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O} \end{array}$	90/10

マクロモノマーM_Aの製造例1: M_A-1

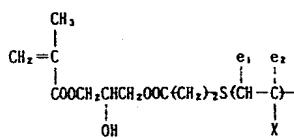
メチルメタクリレート100g、3-メルカブトブロビオン酸5g及びトルエン200gの混合溶液を、窒素気流下攪拌しながら、温度75℃に加温した。2,2'-アズビス(イソブチロニトリル)(略称A.I.B.N.)を1.0g加え4時間反応し、更にA.I.B.N.を0.5g加え3時間、更にA.I.B.N.を0.3g加え3時間反応した。次にこの反応溶液にグリシジルメタクリレート8g、N,N-ジメチルドシルアミン1.0g及びt-ブチルハイドロキノン0.5gを加え、温度100℃にて、12時間攪拌した。冷却後この反応溶液をメタノール2ℓ中に再沈し、白色粉末を82g得た。重合体の数平均分子量は6,500であった。

マクロモノマーM_A-1:マクロモノマーM_Aの製造例2~39: M_A-2~M_A-39

マクロモノマーM_Aの製造例1において、メチルメタクリレートのみを下記表-3に相当する化合物に代えた他は、製造例1と同様に反応してマクロモノマーM_A-2~M_A-39を合成した。得られた各マクロモノマーの数平均分子量は5000~7000の範囲であった。

(以下余白)

表-3



マクロモノマー M _a の製造例	マクロモノマー M _a	e ₁ /e ₂	X
2	M _a -2	-H/-CH ₃	COOC ₂ H ₅
3	M _a -3	"	COOC ₂ H ₇ (n)
4	M _a -4	"	COOC ₄ H ₉ (n)
5	M _a -5	"	COOC ₆ H ₅ (i)
6	M _a -6	"	COOC ₈ H ₁₇
7	M _a -7	"	COOC ₁₂ H ₂₅
8	M _a -8	"	COOC ₁₃ H ₂₇
9	M _a -9	"	COOC ₁₆ H ₃₃

表-3(続き1)

マクロモノマー M _a の製造例	マクロモノマー M _a	e ₁ /e ₂	X
10	M _a -10	-H/-CH ₃	COOC ₁₆ H ₃₃
11	M _a -11	-H/-H	COOCH ₃
12	M _a -12	"	COOC ₄ H ₉
13	M _a -13	"	COOC ₁₂ H ₂₅
14	M _a -14	"	COOC ₁₆ H ₃₃
15	M _a -15	-CH ₃ /-H	COOCH ₃
16	M _a -16	"	COOC ₁₃ H ₂₇
17	M _a -17	-H/-H	 C ₆ H ₅
18	M _a -18	"	CN
19	M _a -19	-H/-CH ₃	-(CH ₂) ₂ OCOCH ₃

表-3(続き2)

マクロモノマー M _a の製造例	マクロモノマー M _a	e ₁ /e ₂	X
20	M _a -20	-H/-CH ₃	-(CH ₂) ₂ OCOC ₄ H ₉
21	M _a -21	"	-(CH ₂) ₂ OCOC ₆ H ₅
22	M _a -22	"	-(CH ₂) ₂ OCO(CH ₂) ₂ COOC ₄ H ₉
23	M _a -23	"	-(CH ₂) ₂ OOC(CH ₂) ₂ COOCH ₃
24	M _a -24	-H/-H	-(CH ₂) ₂ OOCCH=CH-COOCC ₄ H ₉
25	M _a -25	-H/-CH ₃	-CH ₂ CHCH ₂ OCOC ₂ H ₅ OH
26	M _a -26	"	-CH ₂ CHCH ₂ OCOC ₂ H ₅ OH
27	M _a -27	"	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃ COOCH ₃
28	M _a -28	"	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃ COOCH ₃
29	M _a -29	"	-CH ₂ CH ₂ OCOC ₂ H ₅ COOC ₂ H ₅

表-3(続き3)

マクロモノマー M _a の製造例	マクロモノマー M _a	e ₁ /e ₂	X
30	M _a -30	-H/-CH ₃	-CH ₂ CHCH ₂ OCOC ₂ H ₅ OCOC ₂ H ₅
31	M _a -31	-H/-H	-CH ₂ CHCH ₂ OCOC ₂ H ₅ OCOC ₂ H ₅
32	M _a -32	-H/-CH ₃	-CH ₂ CHCH ₂ OCOC ₂ H ₅ OCOCH ₃
33	M _a -33	-CH ₃ /-H	-CH ₂ CHCH ₂ OOC(CH ₂) ₂ COOC ₂ H ₅ OH
34	M _a -34	-H/-CH ₃	-CH ₂ CHCH ₂ OOC(CH ₂) ₂ COOCH ₃ OH
35	M _a -35	-H/-H	-CH ₂ CHCH ₂ OOC(CH ₂) ₂ COOC ₂ H ₅ OCOCH ₃
36	M _a -36	-H/-CH ₃	-CH-CH ₂ COOC ₂ H ₅ COOC ₂ H ₅
37	M _a -37	-CH ₃ /-H	-(CH ₂) ₂ OOC(CH ₂) ₂ SO ₂ C ₂ H ₅
38	M _a -38	-H/-H	-(CH ₂) ₂ OOC(CH ₂) ₂ SO ₂ C ₂ H ₅
39	M _a -39	-H/-CH ₃	-(CH ₂) ₂ OCOC ₂ H ₅

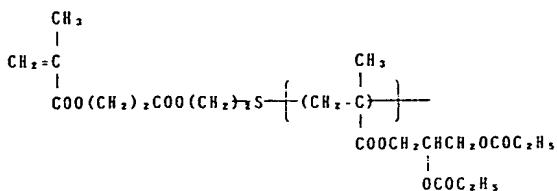
マクロモノマー-M_Aの製造例40: M_A-40

2. 3-ジプロピオキシプロビルメタクリレート 96 g、チオエタノール 4 g 及びトルエン 200 g の混合溶液を窒素気流下攪拌しながら、温度 70°C に加温した。A.I.B.N. を 1.0 g 加え 4 時間反応した。更に A.I.B.N. を 0.5 g 加え 3 時間、その後更に A.I.B.N. を 0.3 g 加え 3 時間反応した。この反応溶液を、室温に冷却し、2-カルボキシエチルメタクリレート 16.2 g を加え、これにジシクロヘキシリカルボジイミド（略称 D.C.C.）を 12.7 g 及び塩化メチレン 60 g の混合溶液を 1 時間に滴下した。t-ブチルハイドロキノン 1.0 g を加え、そのまま 4 時間攪拌した。

析出した結晶を濾別して得た濾液を、メタノール 2 ℥ 中に再沈した。

沈殿した油状物をデカンテーションで捕集し、これを塩化メチレン 150mlに溶解し、メタノール 1l 中に再度再沈した。油状物を捕集し、減圧乾燥して、収量54gで、数平均分子量 6.30×10^3 の重合体を得た。

マクロモノマー-M_n-40:



マクロモノマーM_Aの製造例41~47: M_A-41~

M_a - 47

マクロモノマー M_n-40 の製造例において、メタクリレートモノマー (2, 3-ジプロピオキシプロビルメタクリレートに相当) 及び不飽和カルボン酸 (2-カルボキシエチルメタクリレートに相当) を各々代えて、M_n-40 の製造例と同様にして、下記表-4 のマクロモノマーを各々製造した。得られた各マクロモノマーの数平均分子量は $5 \times 10^3 \sim 8 \times 10^3$ の範囲であった。

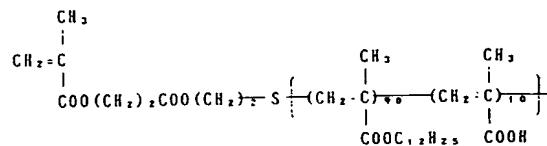
卷 - 4

表-4(続き)

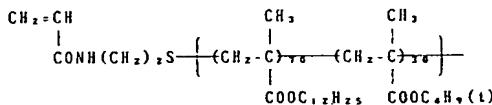
マクロモノマーの 製造例	マクロ モノマー M_A	マクロモノマー- M_A の化学構造
46	$M_A - 46$	$ \begin{array}{c} \text{COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{S} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \left[\text{CH}_2-\text{CH} \right]_n \begin{array}{c} \text{COO(CH}_2)_2\text{OCOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} $
47	$M_A - 47$	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{COO(CH}_2)_2\text{OCO(CH}_2)_2\text{COO(CH}_2)_2\text{S} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \left[\text{CH}_2-\text{C} \right]_n \begin{array}{c} * \\ \text{COOCH}_2\text{CHCH}_2\text{OCOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} $

マクロモノマーM_a-48の製造例48: M_a-48

ドデシルメタクリレート90g、メタクリル酸10g、チオエタノール5g及びトルエン200gの混合溶液を、窒素気流下攪拌しながら温度70℃に加温した。A.I.B.N.を1.0g加え4時間反応した。更に、A.I.B.N.を0.5g加え3時間、その後更にA.I.B.N.を0.3g加え3時間反応した。この反応溶液を室温に冷却し、2-カルボキシエチルメタクリレートを20.2g加え、これにD.C.C.を10.2g及び塩化メチレン60gの混合溶液を1時間で滴下した。t-ブチルハイドロキノン1.0gを加え、そのまま4時間攪拌した。析出した結晶を濾別して、得た濾液をメタノール2l中に再沈した。沈殿した油状物をデカンテーションで捕集し、これを塩化メチレン150mlに溶解し、メタノール1l中に再度再沈した。油状物を捕集し、減圧乾燥して、収量54gで数平均分子量5,800の重合体を得た。

マクロモノマーM_a-48:マクロモノマーM_a-49: M_a-49

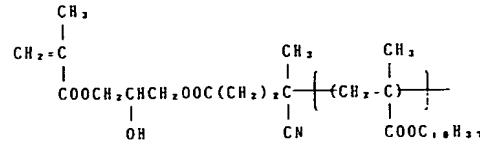
n-ドデシルメタクリレート70g、t-ブチルメタクリレート30g、2-メルカプトエチルアミン4g及びテトラヒドロフラン200gの混合溶液を窒素気流下温度70℃に加温した。A.I.B.N.を1.0g加え4時間反応し、更にA.I.B.N.を0.5g加え4時間反応した。次にこの反応溶液を水浴中で冷却して温度20℃とし、トリエチルアミン7.9gを加え、アクリル酸クロライド6.3gを温度25℃以下で攪拌して滴下した。滴下後そのまま1時間更に攪拌した。その後、t-ブチルハイドロキノン0.5gを加え温度60℃に加温し、4時間攪拌した。冷却後、メタノール2l中に再沈する操作を2度行ない、淡黄色の粘稠物63gを得た。数平均分子量は6,600であった。

マクロモノマーM_a-49:マクロモノマーM_a-50: M_a-50

オクタデシルメタクリレート100g、テトラヒドロフラン150g及びイソプロピルアルコール50gの混合溶液を窒素気流下に、温度75℃に加温した。4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)(略称:A.C.V.)を4.0gを加え5時間反応し、更にA.C.V.を1.0g加えて4時間反応した。冷却後、反応溶液をメタノール1.5l中に再沈し、油状物をデカンテーションで捕集し、減圧乾燥した。収量は85gであった。

この油状物を50g、グリシジルメタクリレート15g、N,N-ジメチルドデシルアミン1.0g及び2,2'-メチレンビス(6-t-ブチル-p-クレゾール)を1.0g加え、温度100℃で15時間攪拌した。冷却後、この反応液を石油エーテル1l中に再沈し、白色の粉末を得た。数平均分子量

は7,500であった。

マクロモノマーM_a-50ラテックス粒子の製造例1: D-1

分散安定用樹脂P-1を10g、酢酸ビニル100g、マクロモノマーM_a-30を2.0g及びアイソバ-ヒドロキノン380gの混合溶液を、窒素気流下攪拌しながら、温度75℃に加温した。2,2'-アゾビス(バレロニトリル)(略称:A.B.V.N.)を0.8g加え4時間反応し、更にA.B.V.N.を0.4g加えて2時間反応した。開始剤添加後20分して白濁を生じ、反応温度は88℃まで上昇した。温度を100℃に上げ1時間攪拌して未反応の酢酸ビニルを留去した。冷却後200メッシュのナイロン布を通して、得られた白色分散物は、重合率86%で平均粒径0.20μmのラテックスであった。

ラテックス粒子の製造例2:D-2

分散安定用樹脂P-2を10g、酢酸ビニル100g、マクロモノマーM_a-1を1.0g及びアイソバーハ380gの混合溶液を窒素気流下攪拌しながら温度70℃に加温した。2、2'-アゾビス(イソバレノニトリル)(略称A.I.V.N.)を0.8g加え2時間反応し、更にA.I.V.N.を0.6g加え2時間反応した。開始剤添加後20分して白濁を生じ、反応温度は88℃まで上昇した。温度を100℃に上げ2時間攪拌し未反応の酢酸ビニルを留去した。冷却後200メッシュのナイロン布を通して粗大粒子を除去し、得られた白色分散物は重合率88%で平均粒径0.21μmのラテックスであった。

ラテックス粒子の製造例3~19:D-3~D-19

ラテックス粒子の製造例1において、分散安定用樹脂P-1を下記表-5の各樹脂に代えた他は、製造例1と同様にして、各ラテックス粒子D-3~D-19を製造した。

表-5

ラテックス粒子の製造例	ラテックス粒子	分散安定用樹脂の種類と使用量	ラテックス化の重合率	ラテックスの平均粒径
3	D-3	P-2 12g	83%	0.23μm
4	D-4	P-3 11g	85%	0.25μm
5	D-5	P-4 13g	86%	0.22μm
6	D-6	P-5 12g	85%	0.20μm
7	D-7	P-11 14g	86%	0.24μm
8	D-8	P-12 11g	88%	0.20μm
9	D-9	P-13 13g	86%	0.22μm
10	D-10	P-15 12g	85%	0.24μm
11	D-11	P-18 14g	86%	0.20μm
12	D-12	P-19 12g	87%	0.19μm
13	D-13	P-24 14g	85%	0.21μm
14	D-14	P-25 12g	86%	0.22μm
15	D-15	P-26 12g	87%	0.23μm
16	D-16	P-28 12g	86%	0.22μm
17	D-17	P-29 11g	87%	0.23μm
18	D-18	P-32 14g	85%	0.25μm
19	D-19	P-33 12g	86%	0.22μm

ラテックス粒子の製造例20~43:D-20~D-43

ラテックス粒子D-1の製造例1において、分散安定用樹脂P-1及びマクロモノマーM_a-30を下記表-6の各化合物に代えた他は、製造例1と同様の条件で各ラテックス粒子を製造した。各ラテックス粒子の重合率は85~90%であった。

又、得られた粒子の平均粒径は各々0.18~0.25μmの範囲であり、且つ、粒径分布はシャープで分散性が良好であった。

表-6

ラテックス粒子の製造例	ラテックス粒子	分散安定用樹脂の種類と使用量	マクロモノマー(M _a)の種類と使用量
20	D-20	P-1 20g	M _a -1 1.0g
21	D-21	P-2 20g	M _a -2 0.8g
22	D-22	P-4 18g	M _a -4 0.8g
23	D-23	P-3 20g	M _a -19 1.2g
24	D-24	P-6 18g	M _a -20 1.0g
25	D-25	P-7 20g	M _a -21 0.5g
26	D-26	P-10 16g	M _a -22 1.0g

表-6(続き)

ラテックス粒子の製造例	ラテックス粒子	分散安定用樹脂の種類と使用量	マクロモノマー(M _a)の種類と使用量
27	D-27	P-11 15g	M _a -24 1.0g
28	D-28	P-12 12g	M _a -27 0.5g
29	D-29	P-13 14g	M _a -28 0.7g
30	D-30	P-14 12g	M _a -29 1.0g
31	D-31	P-15 15g	M _a -30 1.0g
32	D-32	P-16 12g	M _a -32 0.8g
33	D-33	P-26 10g	M _a -39 0.8g
34	D-34	P-30 12g	M _a -41 1.0g
35	D-35	P-32 12g	M _a -42 1.5g
36	D-36	P-33 10g	M _a -45 2.0g
37	D-37	P-34 14g	M _a -47 2.0g
38	D-38	P-35 13g	M _a -44 1.2g
39	D-39	P-8 14g	M _a -15 0.4g
40	D-40	P-8 14g	M _a -11 0.8g
41	D-41	P-9 13g	M _a -31 1.0g
42	D-42	P-10 10g	M _a -35 1.0g
43	D-43	P-19 14g	M _a -40 0.5g

ラテックス粒子の製造例44: D-44

酢酸ビニル90g、N-ビニルピロリドン10g、マクロモノマーM_a-40を1.0g、分散安定用樹脂P-31を18g及びn-デカン380gの混合溶液を、窒素気流下攪拌しながら、温度75℃に加温した。A.I.B.N.を1.7g加え4時間反応し、更にA.I.B.N.を0.5g加えて2時間反応した。冷却後、200メッシュのナイロン布を通して、得られた白色分散物は平均粒径0.26μmのラテックスであった。

ラテックス粒子の製造例45: D-45

分散安定用樹脂P-13を25g及びn-ドデカン680gの混合溶液を、窒素気流下攪拌しながら、温度60℃に加温した。この溶液に、メチルメタクリレート100g、マクロモノマーM_a-28を1.0g、n-ドデシルメルカプタン1.0g及びA.B.V.N.を0.8gの混合溶液を、2時間で滴下した。そのまま2時間反応後、A.B.V.N.を0.3g加え2時間反応した。冷却後、200メッシュのナイロン布を通して粗大粒子を除去し、得られた白色分散物は平均粒径0.24μmのラテックスであった。

径0.25μmのラテックスであった。

ラテックス粒子の製造例46: D-46

分散安定用樹脂P-21を18g、酢酸ビニル95g、クロトン酸5g、マクロモノマーM_a-33を1.5g及びアイソバーEを468gの混合溶液を、窒素気流下攪拌しながら、温度70℃に加温した。A.B.V.N.を0.8g加え6時間反応後、温度100℃に上げてそのまま1時間攪拌し、残存する酢酸ビニルを留去した。冷却後、200メッシュのナイロン布を通して、得られた白色分散物は重合率85%で、平均粒径0.25μmのラテックスであった。

ラテックス粒子の製造例47: D-47

分散安定用樹脂P-25を18g、酢酸ビニル94g、4-ペンテン酸6.0g、マクロモノマーM_a-26を1.5g及びアイソバーGを380gの混合溶液を、窒素気流下攪拌しながら、温度75℃に加温した。A.B.V.N.を0.7g加え4時間反応し、更にA.B.V.N.を0.5g加えて2時間反応した。冷却後、200メッシュのナイロン布を通して、得られた白色分散物は、平均粒径0.24μmのラテックスであった。

ラテックス粒子の製造例48: D-48

下記構造の分散安定用樹脂P-33を20g及びn-ドデカン680gの混合溶液を、窒素気流下攪拌しながら、温度60℃に加温した。この溶液中に、マクロモノマーM_a-27を1.2g、メチルメタクリレート100g、n-ドデシルメルカプタン1.0g及びA.B.V.N.を0.8gの混合溶液を、2時間で滴下した。そのまま2時間反応後、A.B.V.N.を0.3g加え2時間反応した。冷却後、200メッシュのナイロン布を通して粗大粒子を除去し、得られた白色分散物は平均粒径0.24μmのラテックスであった。

ラテックス粒子の製造例49: D-49

分散安定用樹脂P-27を20g、ステレン100g、マクロモノマーM_a-43を1.0g及びアイソバーH380gの混合溶液を窒素気流下攪拌しながら温度45℃に加温した。ローブチルリチウムのヘキサン溶液をn-ブチルリチウムの固型分量として1.0gとなる量を加え4時間反応した。冷却後200メッシュのナイロン布を通して得られた白色分散物は

平均粒径0.26μmのラテックスであった。

ラテックス粒子の製造例50: (比較例A)

ラテックス粒子D-1の製造例1において、ボリ(オクタデシルメタクリレート)20g、酢酸ビニル100g、下記構造の単量体(I)を1.0g及びアイソバーHを385gの混合溶液を用いた他は、製造例1と同様に操作した。

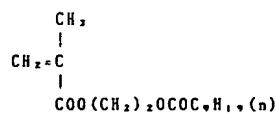
得られた白色分散物は重合率85%で平均粒径0.20μmのラテックスであった。(特開昭60-179751号記載のラテックス粒子)

ラテックス粒子の製造例51: (比較例B)

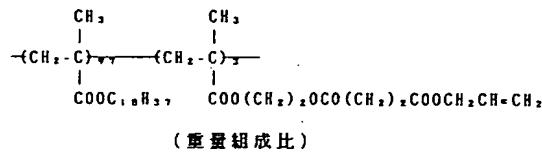
ラテックス粒子D-1の製造例1において、下記構造の分散安定用樹脂R-1を10g、酢酸ビニル100g、下記化学構造の単量体(I)を1g及びアイソバーHを385gの混合溶液を用いた他は、製造例1と同様に操作した。

得られた白色分散物は重合率86%で平均粒径0.24μmのラテックスであった。(特開昭63-66567号記載のラテックス粒子)

单量体 (I)



分散安定用樹脂 : R - I



実施例 1

ドデシルメタクリレート／アクリル酸（共重合比：95／5 重量比）共重合体10 g、ニグロシン10 g及びシェルゾール71の30 gをガラスビーズと共にペイントシェーカー（東京精機）に入れ、4時間分散しニグロシンの微小な分散物を得た。

ラテックス粒子の製造例 1 の樹脂分散物 D - I を30 g、上記ニグロシン分散物 2.5 g、FOC-1400（日産化学）（テトラデシルアルコール）15 g、（オクタデセノンマレイン酸オクタデシルアミド共重合体）0.08 gをシェルゾール71の1 lに希

祝して、静電写真用液体現像剤を作製した。

(比較用現像剤 A、B)

上記製造例において樹脂分散物を以下の樹脂粒子に代えて比較用の液体現像剤 A、B の 2 種を作製した。

比較用液体現像剤 A :

ラテックス粒子の製造例 50 の樹脂分散物

比較用液体現像剤 B :

ラテックス粒子の製造例 51 の樹脂分散物

これらの液体現像剤を全自動製版機 ELP-5 60（富士写真フィルム）の現像剤として用い、電子写真感光材料である ELP マスター II タイプ（富士写真フィルム）を露光、現像処理した。製版スピードは 5 版／分で行なった。更に、ELP マスター II タイプを 2000 枚処理した後の現像装置へのトナー付着汚れの有無を観察した。複写画像の黒化率（画像面積）は、30% の原稿を用いて行なった。

その結果を表-7 に示した。

表-7

No	試験	現像剤	現像装置の汚れ	2000枚目のプレート画像
1	本発明	実施例 1	○ トナーかす 発生せず。	○ 鮮明
2	比較例 A	現像剤 A	×× トナーかす が発生。	×× 文字の欠落、 ベタ部のカスレ、 地カブリの発生。
3	比較例 B	現像剤 B	× トナーかす が発生。	× 細線のカスレ等 見られる。 D _{max} 低下。

前記した製版条件で各現像剤を用いて製版した所、現像装置の汚れを生じず、又2000枚目の製版プレートの画像が鮮明な現像剤は、本発明の場合のみであった。

一方、各現像剤より製版10枚目で製版して得られたオフセット印刷用マスター（ELP マスター）を常法により印刷し、印刷物の画像に文字の欠落、ベタ部のカスレ等の発生するまでの

印刷枚数を比較した所、本発明及び比較例 A 及び B のいずれの現像剤を用いて得られたマスターは 10000 枚以上でも発生しなかった。

以上の結果の如く、本発明の樹脂粒子を使って現像剤としたものみが、現像装置の汚れを全く生じないと同時に、マスターの印刷枚数も著しく向上したものであった。

一方、比較例 A 及び比較例 B の場合は、製版条件が過酷な条件（従来は 2 ~ 3 枚／分の製版スピードで複写画像の黒化率は 8 ~ 10% 程度である）で用いられると、現像装置（特に背面電極板上）の汚れが生じる様になり、2000 枚後位には、プレート上の複写画像の画質に影響（D_{max} の低下、細線のカスレ等）がでてくる様になった。したがって、これらのマスターでは、印刷すると刷り出しから印刷物の画質は劣化しており実用に供し得るものではなくなってしまった。

実施例 2

ラテックス粒子の製造例 2 で得られた白色分散物 100 g 及びスミカロンブラック 1.5 g の混合物

を温度100℃に加温し、4時間加热攪拌した。室温に冷却後200メッシュのナイロン布を通し、残存した染料を除去することで、平均粒径0.24μの黒色の樹脂分散物を得た。

上記黒色樹脂分散物32g、ナフテン酸ジルコニウム0.05g、FOC-1600(日産化学製、ヘキサデシルアルコール)20gをシェルゾール7lの1ℓに希釈することにより液体現像剤を作製した。

これを実施例1と同様の装置により現像した所、2000枚現像後でも装置に対するトナー付着汚れは全く発生しなかった。

又、得られたオフセット印刷用マスタープレートの画質は鮮明であり、1万枚印刷後の印刷物の画質も非常に鮮明であった。

実施例3

ラテックス粒子の製造例2で得られた白色分散物100g及びビクトリアブルーBを3gの混合物を温度70℃～80℃に加温し6時間攪拌した。室温に冷却後200メッシュのナイロン布を通し、残存した染料を除去して平均粒径0.25μの青色の樹脂

分散物を得た。

上記青色樹脂分散物32g、ナフテン酸ジルコニウム0.05gをアイソバーハの1ℓに希釈することにより液体現像剤を作製した。

これを、実施例1と同様の装置により現像した所、2000枚現像後でも装置に対するトナー付着汚れは全く見られなかった。又、得られたオフセット印刷用マスタープレートの画質は鮮明であり、1万枚印刷後の印刷物の画質も非常に鮮明であった。

実施例4

ラテックス粒子の製造例6で得た白色樹脂分散物32g、実施例1で得たニグロシン分散物2.5g、FOC-1400(日産化学製、テトラデシルアルコール)20g及びジイソブチレンと無水マレイン酸の共重合体の半ドコサニルアミド化物0.02gをアイソバーハの1ℓに希釈することにより、液体現像剤を作製した。

これを実施例1と同様の装置により現像した所、2000枚現像後でも装置に対するトナー付着汚れは

全く見られなかった。又、得られたオフセット印刷用マスタープレートの画質及び1万枚印刷後の印刷物の画質とも鮮明であった。

更にこの現像剤を3カ月放置した後、上記と全く同様の処理を行なったが、経時前と全く変わらなかった。

実施例5

ポリ(デシルメタクリレート)10g、アイソバーハを30g及びアルカリブルー8gを、ガラスピーズと共にペイントシェーカーに入れ、2時間分散を行ないアルカリブルーの微小な分散物を得た。

ラテックス粒子の製造例5で得られた白色樹脂分散物D-5を30g、上記のアルカリブルー分散物4.2g、イソステアリルアルコール15g及びジイソブチレンと無水マレイン酸の共重合体の半ドコサニルアミド化物0.06gをアイソバーハの1ℓに希釈することにより液体現像剤を作製した。

これを実施例1と同様の装置により現像した所、2000枚現像後でも装置に対するトナー付着汚れは全く見られなかった。又、得られたオフセット印

刷用マスタープレートの画質及び1万枚印刷後の印刷物の画質ともに非常に鮮明であった。

実施例6～29

実施例5において、ラテックス粒子D-5に代えて下記表-8の各ラテックスを用いた他は、実施例5と同様にして液体現像剤を作製した。

表-8

実施例	ラテックス粒子	実施例	ラテックス粒子
6	D-1	18	D-14
7	D-2	19	D-15
8	D-3	20	D-16
9	D-4	21	D-17
10	D-6	22	D-21
11	D-7	23	D-24
12	D-8	24	D-27
13	D-9	25	D-30
14	D-10	26	D-31
15	D-11	27	D-34
16	D-12	28	D-37
17	D-13	29	D-40

これを実施例1と同様の装置により現像した所、
2000枚現像後でも装置に対するトナー付着汚れは
全く発生しなかった。

又、得られたオフセット印刷用マスター プレートの画質は鮮明であり、1万枚印刷後の印刷物の画質も非常に鮮明であった。

更にこの現像剤を3ヶ月放置した後、上記と全く同様の処理を行なったが、経時前と全く変わらなかった。

(発明の効果)

本発明により、分散安定性、再分散性、及び定着性の優れた現像液が得られた。特に、非常に製版スピードの速い製版条件で用いても、現像装置に汚れを生じず、且つ得られたオフセット印刷用マスター プレートの画質及び1万枚印刷後の印刷物の画質ともに非常に鮮明であった。

代理人 弁理士(6642)深沢敏男
(ほか3名)

